



Contribution à la combustion des émulsions de l'eau dans le fioul lourd

Dominique Tarlet

► To cite this version:

Dominique Tarlet. Contribution à la combustion des émulsions de l'eau dans le fioul lourd. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1533 . pastel-00005429

HAL Id: pastel-00005429

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00005429>

Submitted on 7 Sep 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

M. Gérard GREHAN - Dir. de Recherche CNRS Président
Pr. Bernard BAUDOUIN – Ecole des Mines de Douai..... Rapporteur
Pr. André LALLEMAND – INSA Lyon..... Rapporteur
Pr. Jérôme BELLETTRE – Université de NantesCo-encadrant
Pr. Renaud GICQUEL – Ecole des Mines de Paris.....
Pr. Pascal STOUFFS – Université de Pau et des pays de l’Adour.....
Pr. Mohand TAZEROUT – Ecole des Mines de Nantes.....
Dr. Gwenaél GUYONVARCH – ADEME Membre invité
Dr. Camal RAHMOUNI – Veolia Environnement..... Membre invité

Résumé

Les fiouls lourds, les huiles usagées ou les graisses animales constituent des combustibles denses et visqueux qu'il est possible de valoriser. Brûler ces combustibles en émulsion avec l'eau diminue la longueur de flamme et surtout la formation de résidus carbonés solides (particules) par rapport au combustible pur. Car le phénomène de micro explosion, qui consiste en la vaporisation rapide (<0.1 ms.) des gouttelettes d'eau internes, disloque la gouttelette d'émulsion en plusieurs gouttelettes plus petites. Dans un premier temps, un modèle instationnaire de la gouttelette d'émulsion permet, grâce à un critère approprié (vaporisation des gouttelettes d'eau internes en état liquide métastable) d'établir une prédiction numérique de son délai de micro explosion. Cette prédiction est confrontée à des mesures expérimentales issues de la littérature, avec différents paramètres de combustion et différentes formulations de l'émulsion (soit 27 situations différentes). Puis ce modèle de gouttelette individuelle est incorporé à un modèle de combustion en spray, prenant en compte le phénomène de micro explosion : les résultats permettent de comparer la flamme obtenue (~ 150 kW) avec et sans émulsification du combustible. Cette comparaison des champs de température et des longueurs de flamme confirme qualitativement les tendances observées dans des études expérimentales de la littérature. Enfin, une campagne expérimentale sur une chaudière industrielle de puissance modeste (~ 200 kW) permet de mesurer une baisse reproductible (entre 30 et 35%) des émissions de particules en utilisant une émulsion de l'eau dans le fioul lourd, par rapport au fioul lourd pur. La mesure de la granulométrie des particules émises permet de fournir un indicateur de micro explosion.

Mots clés : spray en combustion, émulsion, micro explosion, fioul lourds, particules, cénosphères

A CONTRIBUTION TO THE COMBUSTION OF WATER-IN-OIL EMULSIFIED HEAVY FUEL

Abstract

Heavy Fuel-oil, used engine oil or animal fat are dense, viscous combustibles that can be used within boilers. To burn these combustibles as a water-in-oil emulsion is known to decrease both the flame length and the carbonaceous residue, in comparison with raw combustible. Indeed, the microexplosion phenomenon, which means the rapid (<0.1 ms.) vaporization of inside water droplets, breaks the emulsion droplet into many smaller droplets. The first step of this work is to demonstrate an unsteady modelisation of the emulsion droplet enabling, thanks to an adequate criterion (vaporization of the liquid-metastable water droplets) to establish a numerical prediction of its microexplosion delay. This prediction is faced with experimental measurements available in the literature, along with different combustion parameters and emulsification variables, totalizing 27 different situations. Secondly, this model of individual emulsion droplet is included in a spray combustion model, taking into account the microexplosion phenomenon : The results enable a comparison between the flames (~ 150 kW) obtained with raw and emulsified combustible. This comparison of flame lengths and temperature fields is in qualitative accordance with trends described in experimental works from the literature. Finally, an experimental campaign on an industrial middle-scale (~ 200 kW) boiler enables to record a reproducible decrease (from 30 to 35%) in carbonaceous residue using a water-in-oil emulsified heavy fuel-oil, in comparison with pure heavy fuel-oil. The measured distribution of cenosphere diameters at the exhaust of the boiler gives an indication for microexplosion.

Key words : spray combustion, emulsion, microexplosion, heavy fuel, carbonaceous residue, cenospheres

Laboratoire d'accueil : GEPEA UMR 6144 – Ecole des Mines de Nantes – Département Systèmes Energétiques et Environnement – B.P. 20722 – La Chantrerie – 4, rue Alfred Kastler – 44307 Nantes cedex 03

Thèse présentée par : TARLET Dominique **le :** 5 Mars 2008 à l'Ecole des Mines de Nantes

Discipline : Energétique – ED ParisTech N°432 « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

Remerciements

à mon directeur de thèse **Mohand Tazerout** pour sa patience, sa compréhension et son soutien, particulièrement lorsque cela était le plus nécessaire; également pour m'aider à faire mes premières armes dans le monde de la recherche et de l'enseignement.

à mon co-encadrant **Jérôme Bellettre** pour les mêmes raisons et pour nos nombreuses discussions professionnelles, qui me pousseront sans doute encore plus d'une fois à traverser avec joie la route de la Chantierie.

à mon tuteur industriel **Camal Rahmouni** ainsi qu'à toute l'équipe de Veolia pour leur accueil sur le site de Limay, particulièrement à **Lyazid Ouazzar** pour sa sympathie, son sérieux et son doigté sans lesquels la partie expérimentale de ce travail de thèse n'aurait pu voir le jour.

à **Dominique Briand** et **Marie-Laure Lefebvre** de l'Ecole des Mines de Nantes, et à **Céline Brionne** et **Sandra Thebault** de Veolia, pour avoir toujours diligenté nos démarches dans les temps.

à mes voisins de bureau et mes collègues du DSEE pour l'entraide, et l'ambiance que j'ai toujours trouvées auprès d'eux.

à **Michel Schmidt**, **Marie-Claude Bastok** et à tous les doctorants "Science et Entreprise" de l'Ecole des Mines de Paris, avec qui ces semaines de cours ont été des plus intéressantes.

à **Madie Magimel** du Rectorat de l'Académie de Nantes, ainsi qu'à **Isabelle Berthaud** du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de l'Université de Nantes, pour m'avoir aidé à m'investir dans cette réjouissante institution qu'est la "Fête de la Science".

à tous ceux qui, de près ou de loin, par leur professionnalisme, leur sympathie et leur présence, ont contribué à ce que ce travail de thèse puisse se faire dans d'excellentes conditions: je pense à **Arnaud Delebarre**, **Bruno Lacarrière**, **Peggy Bardon**, **Bernard Bourges**, **Bernard Lemoult**, **Thomas Bergantz**, **François-Xavier Blanchet**, **Yvan Gouriou** et tout le personnel de l'Ecole des Mines et de Veolia que je n'ai pas la place de citer ici.

Table des matières

Introduction	7
1 Etat de l'art bibliographique	15
1.1 Les fiouls lourds et leur émulsification avec l'eau	15
1.1.1 Les fiouls lourds : propriétés physiques et chimiques	15
1.1.2 les émulsions de l'eau dans le fioul	27
1.2 Combustion d'un fioul lourd pur	36
1.2.1 Création d'un spray par atomisation	36
1.2.2 L'évaporation des gouttelettes de combustible	41
1.2.3 Flammes de diffusion	50
1.3 La combustion des émulsions de l'eau dans le fioul	52
1.3.1 L'évaporation d'une gouttelette d'émulsion, avant sa micro explosion	52
1.3.2 L'eau en état métastable et sa vaporisation par nucléation	55
1.3.3 Observation expérimentale de la micro explosion	66
1.3.4 Effets chimiques de la présence d'eau	78
1.4 La formation des polluants et les moyens de mesure de leur concentration	81
1.4.1 Les polluants gazeux : oxydes d'azote NOx et monoxyde de carbone CO	81
1.4.2 Les résidus carbonés solides : Cénosphères et suies	81
1.4.3 Les cénosphères	86
1.4.4 Les suies	94
2 Le modèle de "couches de sphères"	97
2.1 Le modèle de transfert thermique interne	97
2.2 Conditions à la limite: phénomènes à la surface	100
2.3 Résultats	105
2.3.1 Résultat préliminaire: réchauffement d'une gouttelette	105
2.3.2 Validation analytique du transfert thermique à l'intérieur de la gouttelette de fioul pur	106
2.3.3 Température de la phase dispersée en surface: "cas de référence"	108
2.3.4 Tests complémentaires de maillage et sensibilité aux propriétés	110
2.3.5 Validation de l'évaporation	113
2.4 Proposition de définition du critère de micro explosion	113
2.4.1 Rupture d'état métastable des gouttelettes d'eau internes	114
2.4.2 La formulation du critère	116
2.5 Application aux expériences de Gollahalli	118
2.5.1 Comparaisons des résultats	120
2.5.2 Formulation statistique des écarts	126
2.6 Conclusion	127
3 Modèle de combustion en spray	129
3.1 Modélisation de la phase gazeuse	129
3.2 La phase liquide: gouttelettes, injection et modélisation	132
3.2.1 Modélisation des gouttelettes d'émulsion (micro explosion)	134
3.3 Tests préliminaires de discrétisation	138
3.4 Résultats	140
3.5 Conclusion	147

4 Etude expérimentale de la combustion des émulsions en chaudière	149
4.1 Installations et moyens de mesure	149
4.2 Préparation du combustible et protocole d'essais	156
4.3 Résultats	159
4.4 Conclusion	169
Conclusion générale	170
Nomenclature	173
Références	179
A Modèle de combustion en spray : code source	189
B Modélisation des flammes de diffusion	193
B.1 Trois hypothèses des flammes de diffusion	193
B.2 Deux modèles de flammes de diffusion idéales	197
C Calcul du taux de nucléation homogène	205
D Tableaux récapitulatifs	211
E Les moyens de mesures des particules : granulométrie	215
F Le phénomène de "disruptive burning"	223
G Communications et publications	225
H Micro explosion : calcul des vitesses et diamètres initiaux des gouttelettes-filles	227
I Le viscosimètre SV-10	229

Introduction

Chaque année en France, plusieurs millions de tonnes de fioul lourd sont produites dans les tours de distillation pétrolières, à un stade intermédiaire entre bitumes et diesel. Il s'agit d'une ressource en combustible, moins onéreuse que du fioul domestique. Les normes environnementales concernent notamment les particules (résidus carbonés solides), que la combustion des fiouls lourds produit en quantité importante par rapport aux autres combustibles. Ces particules sont dangereuses pour la santé du fait de leur petite taille (entre 10 nm et 20 μm) leur permettant de s'infiltrer dans l'appareil respiratoire (pénétration considérée comme nocive pour $\phi \leq 6\mu m$). En outre le fioul lourd, selon ses provenances, n'a pas de propriétés strictement définies comme la plupart des carburants et combustibles commercialisés. D'où la nécessité d'études précises de sa combustion, où il sera nécessaire de faire varier ses propriétés physiques et chimiques.

Avant d'étudier la flamme et la formation de ces particules, considérons globalement la combustion de ces combustibles liquides. Leur pulvérisation en une multitude de gouttelettes (nommée *spray*) s'évapore dans un gaz pour y permettre des réactions chimiques de combustion, entre le combustible à l'état de vapeur et l'air comburant. Le gaz environnant est le siège de phénomènes de turbulence, de diffusion, de nombreuses réactions entre espèces chimiques, de transferts thermiques. La combustion, par le dégagement de chaleur qui en résulte, va à son tour influencer ces multiples phénomènes, et permettre l'évaporation des gouttelettes. Dans la flamme, on voit donc de multiples phénomènes physiques et chimiques s'influçant les uns les autres, directement ou indirectement. Dans la littérature, la modélisation de ces flammes s'appuie sur des bilans et des lois obtenus en considérant une gouttelette individuelle dans un environnement déterminé. Par exemple, la " D^2 -law" [1, 2] est fondée sur un ensemble d'hypothèses justifiées pour une gouttelette en combustion dans un environnement statique, où une *flamme de diffusion* est déployée. Ces lois sont ensuite modifiées, appliquées à l'environnement instationnaire de plusieurs gouttelettes, éléments d'un spray en combustion [3, 4, 5, 6]. De même sur le plan expérimental : la combustion de gouttelettes individuelles [7], suspendues [8] ou en chute libre [9], se voit étudiée avant l'observation de flammes constituées de milliers d'entre elles [10, 11]. Depuis les années 1950, cette démarche d'étude d'une gouttelette individuelle, puis de *spray* en combustion fait progresser notre connaissance de ces flammes.

Un grand nombre de publications et communications scientifiques de la seconde moitié des années 1970 (consécutives au premier choc pétrolier mondial) ont pour sujet la combustion des émulsions de l'eau dans le fioul lourd (ou des combustibles aux propriétés similaires) [5, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Depuis les années 1990, ce procédé fait de nouveau l'objet de nombreux articles pour valoriser en moteur ou en chaudière ces résidus peu onéreux des tours de distillation pétrolière, tout en diminuant la pollution qu'ils émettent [11, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

Une émulsion est une dispersion sous forme d'une multitude de gouttelettes (diamètres de l'ordre du μm) d'un liquide dans un autre liquide, qui ne lui est pas miscible. Brûler une émulsion d'eau dans un hydrocarbure lourd conduit généralement à observer une diminution significative de la durée de combustion d'une gouttelette individuelle [8, 20]. A l'échappement d'une chaudière, les émissions polluantes sont diminuées par rapport au combustible pur, en termes d'oxydes d'azotes (20 à 30% [10]) et surtout de particules. La Fig. 1 et le Tab. 1 présentent quelques résultats expérimentaux sur cette réduction de particules, avec des combustibles aux propriétés physico-chimiques correspondant à celles de l'appellation française "fioul lourd". Ces améliorations sont mises en relation avec le phénomène de micro explosion.

Auteur	Conditions d'essai	Baisse de masse de particules émise par rapport au fioul lourd pur
Mattiello <i>et al.</i> [21]	brûleur 600 kW	cf. Fig. 1
Sjögren [30]	brûleur 15 MW	60 à 80%
Ballester <i>et al.</i> [10]	brûleur 2 MW	50%
Jacques <i>et al.</i> [12]	brûleur <1 MW	20 à 50%
Beretta <i>et al.</i> [31]	brûleur grande capacité (50 MW)	50% pour les particules $\phi \leq 8\mu m$

TAB. 1 – Baisses d'émissions de particules avec des émulsions, par rapport au fioul lourd pur

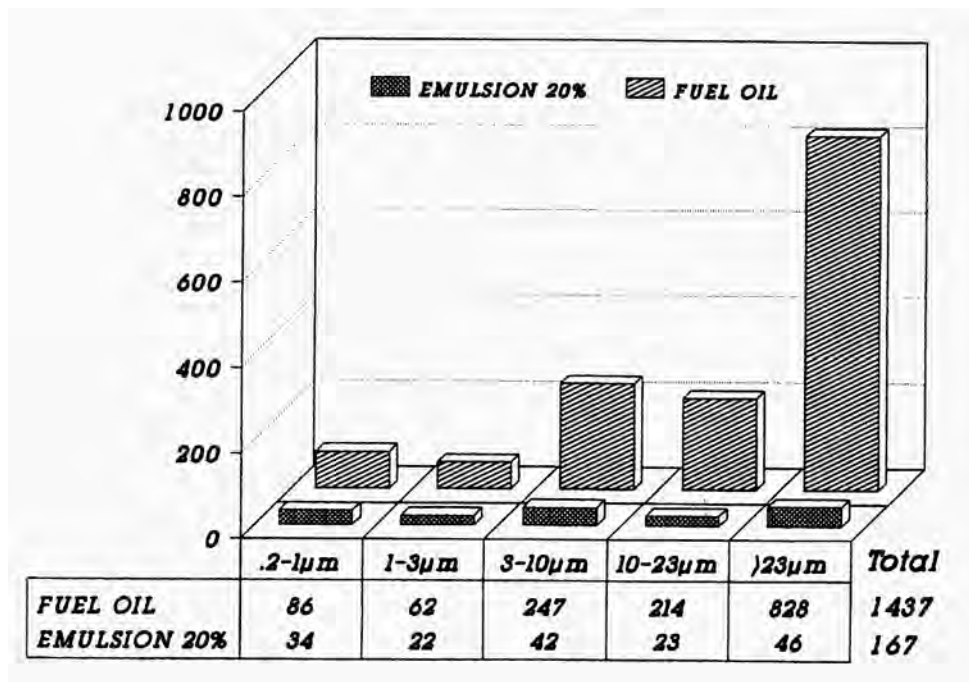


FIG. 1 – Distribution de taille des résidus carbonés collectés avec une sonde Andersen dans les gaz d'échappement [21] - les valeurs sont indiquées en $mg.Nm^{-3}$

Le **phénomène de micro explosion** est spécifique à un combustible émulsionné. Historiquement, les soviétiques Ivanov et Nefedov [32] furent les premiers à observer et nommer ainsi la micro explosion (leur croquis est reproduit Fig. 2). Elle consiste en la dislocation mécanique, dans un laps de temps très court, de la gouttelette d'émulsion. Dryer [8] mesure cette durée à $<0,2$ ms, soit un ou deux ordres de grandeur plus courte que la durée de combustion réaliste d'une gouttelette dans un brûleur à pression atmosphérique. Cette dislocation est due à l'eau disséminée dans l'hydrocarbure lourd, qui lorsqu'elle se vaporise subit une brusque expansion volumique.

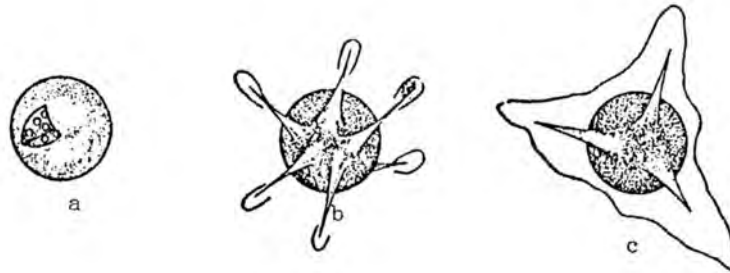


FIG. 2 – Croquis d'Ivanov et Nefedov, tiré du premier article traitant de la micro explosion [32]

Dans une flamme de combustible liquide émulsionné, ce phénomène de micro explosion vient s'ajouter aux multiples phénomènes déjà évoqués. Les auteurs Law et Dryer ont publié des articles exclusivement consacrés à ce phénomène [8, 13, 14, 33, 34, 35]. Durée de combustion plus brève, température de flamme et émissions de particules diminuées par rapport au combustible monophasique : si les effets de la micro explosion sont aisément mesurables, il semble plus difficile de déterminer précisément les causes du déclenchement de la micro explosion. Or, prédire ce délai de micro explosion est essentiel pour bâtir une modélisation numérique des flammes d'émulsion.

Le délai de micro explosion d'une gouttelette individuelle en chute libre a été mesuré : il est variable selon des conditions expérimentales comme la température initiale ou le rayon de la gouttelette d'émulsion [9]. Même si ces variations sont physiquement interprétables, on est contraint d'admettre que les phénomènes qui mènent au déclenchement de cette micro explosion échappent à nos moyens de mesure contemporains. Car ils ont lieu à l'intérieur d'une gouttelette en chute libre de moins de 1 mm. de diamètre, sur une durée de quelques dizaines de millisecondes. On sait que la micro explosion consiste en la vaporisation des gouttelettes internes d'eau : théoriquement, prédire ce délai c'est résoudre un problème de Physique, essentiellement instationnaire.

Traitant du déclenchement de la micro explosion, Law [13] détermine l'influence théorique de paramètres tels que la pression environnante sur la *limite spinodale*. Cette température est la limite au-delà de laquelle l'état liquide métastable des gouttelettes internes d'eau ne peut plus exister, ce qui entraîne certainement leur vaporisation par *nucléation homogène* (Fig. 3). En supposant la formation d'une membrane d'hydrocarbure monophasique en périphérie de la gouttelette d'émulsion, Fu [22] propose un critère d'occurrence de la micro explosion, également fondé sur l'approche de la *nucléation homogène*. Aucun d'entre eux ne propose d'établir une prédiction du délai de micro explosion.

Les gouttelettes issues de la micro explosion sont bien sûr plus petites que la gouttelette d'émulsion initiale. Dryer [35] rappelle qu'en théorie (notamment avec la D^2 -law [1, 2]) comme en pratique (avec la riche compilation de données expérimentales réalisée par Williams [7]), on considère la durée totale de combustion de ces gouttelettes comme approximativement proportionnelle

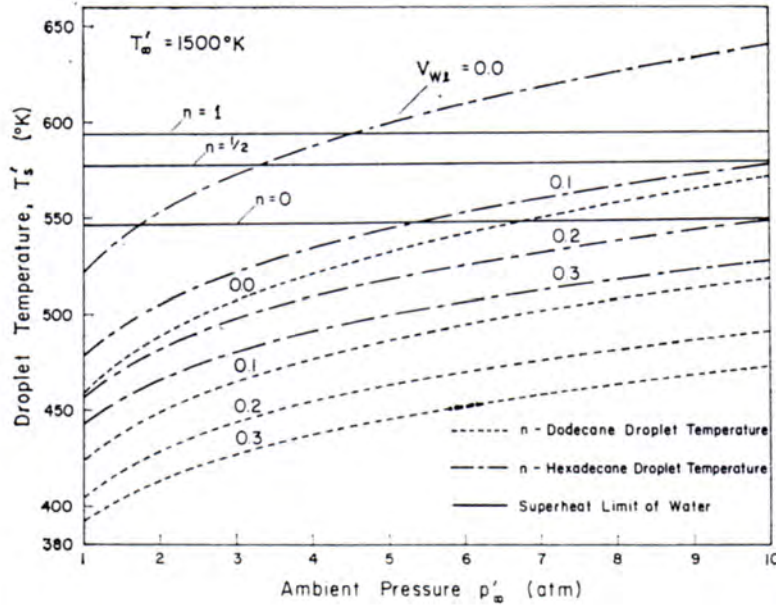


FIG. 3 – Température-limite spinodale de l'eau en fonction de la pression et en utilisant l'équation d'état de Van der Waals ($n=0$) ou celle de Berthelot ($n=1$) [13]

au carré de leur rayon initial. Par conséquent, ces gouttelettes issues de la micro explosion se consomment sur une durée plus courte que la gouttelette initiale d'émulsion. Pour une gouttelette d'émulsion en combustion individuelle, on observe une flamme plus intense au moment de la micro explosion, et immédiatement après la combustion est terminée faute de combustible [20, 8, 23]. Chen et Wang [20] ont observé des gouttelettes d'émulsion en chute libre, mesurant leur durée totale de combustion, et concluant que celle-ci est significativement diminuée, d'autant plus que l'hydrocarbure est dense par rapport à l'eau. Pour un spray en combustion, cette diminution de la durée de combustion des gouttelettes se traduit par une diminution de la longueur de flamme [11].

Toujours à l'échelle d'une flamme de combustible émulsionné, des méthodes de mesure optique non intrusive ont contribué à délimiter l'occurrence de micro explosion selon la région de la flamme inspectée. Par exemple, Mattiello *et al.* [21] présentent la cartographie horizontale d'une flamme d'émulsion (Fig. 4) dont le premier tiers présente un indicateur de micro explosion par rapport à la flamme de combustible monophasique : en effet la lumière transmise au travers étant plus faible, il y aurait plus de gouttelettes dans cette région. A ce propos, l'effet statistique de la micro explosion dans une région d'un spray est cité d'auteurs différents [21, 36] comme *une diminution de moitié du diamètre moyen (SMD) des gouttelettes* par rapport au combustible monophasique.

La diminution, montrée par le Tab. 1 et la Fig. 1, de l'émission de particules (cénosphères) à l'échappement des flammes d'émulsion s'explique en partie par la morphologie plus fragile des cénosphères [23], comparée à celles produites par un combustible monophasique (Fig. 5). L'effet mécanique de la micro explosion y est clairement visible. Cependant, s'agissant de la formation (et de l'oxydation) de ces particules, de nombreux autres phénomènes tant mécaniques que thermiques et chimiques sont à prendre en compte [12, 37], et la présence d'eau influe également sur ces autres phénomènes, même si cet effet mécanique est le plus spectaculaire. Rappelons en outre que la taille des cénosphères évolue de la même façon que la taille des gouttelettes où elles ont été produites

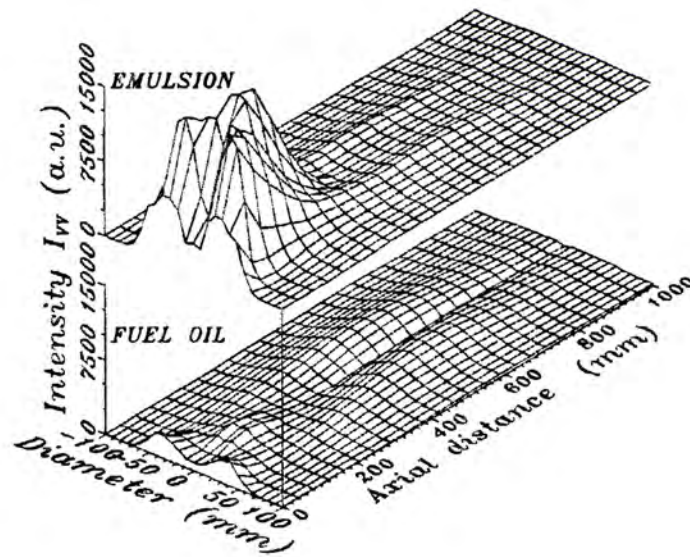


FIG. 4 – Comparaison de l'intensité lumineuse laser non transmise au travers du spray de fioul en combustion, avec et sans émulsion (Brûleur cylindrique 600 kW, Mattiello et al. [21])

[38], d'où une diminution attendue de leur émission avec les gouttelettes plus petites issues de la micro explosion. Enfin, rappelons que les particules se forment également en phase gazeuse autour de la gouttelette (dans ce cas on les nomme *suies*) avant de s'agglomérer pour atteindre parfois des tailles de l'ordre du μm .

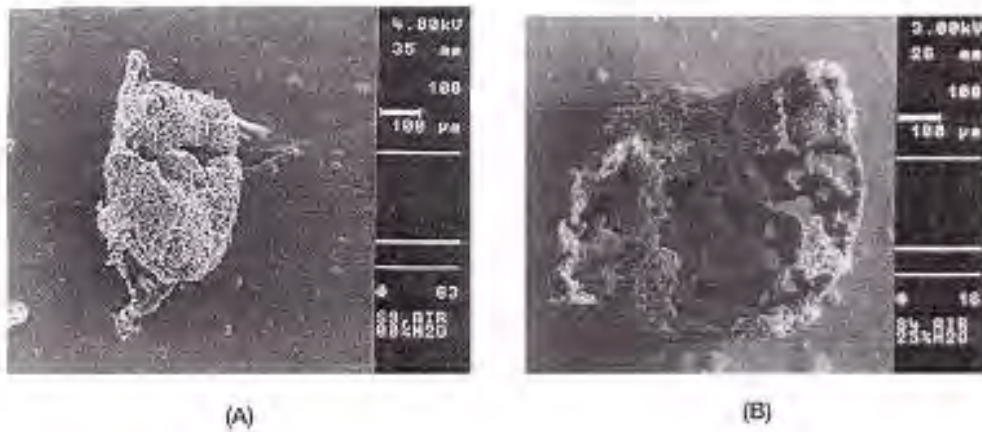


FIG. 5 – Cénosphères issues de la combustion (A) de fioul pur, (B) de 25% d'émulsion de l'eau dans le fioul [23]

Dans le contexte dépeint précédemment, ce travail de thèse a **un double objectif industriel et scientifique** :

- En effet le fioul lourd, du fait de sa viscosité est cantonné à des chaudières industrielles d'une puissance généralement supérieure à 1 MW (cf. Tab. 1), où un chauffage des cuves et des tuyauteries est mis en place. Ainsi, l'extension du domaine d'utilisation du fioul lourd au chauffage résidentiel (<1 MW) semble possible, avec un additif diminuant la viscosité du mélange obtenu (à l'instar de Kerihuel [24] sur la combustion des graisses animales). En outre, l'émulsification permet de réaliser une minimisation des émissions polluantes, surtout en termes de particules.
- Comme exposé précédemment, la combustion des émulsions de l'eau dans le fioul lourd a été étudiée par de nombreux auteurs. Pour être en mesure de simuler ces flammes numériquement, la prédiction du délai de micro explosion s'impose comme une contribution restant à apporter. La définition et la validation d'un critère de micro explosion sont donc l'objectif premier de cette thèse sur le plan scientifique. La maîtrise de la micro explosion étant ainsi acquise, il pourra être envisagé de l'appliquer à un modèle de spray en combustion, pour comparaison avec et sans émulsion.

Plan

Ce manuscrit est organisé **en 4 chapitres**, qui sont les 4 composantes de ce travail sur les combustibles émulsionnés.

Dans un premier temps, l'état de l'art bibliographique présente la connaissance acquise sur la spécificité de ces fiouls lourds, la combustion des combustibles liquides purs ou en émulsion, le phénomène de micro explosion et son déclenchement, la formation des polluants notamment solides (particules) et les moyens de mesurer leur concentration.

Pour améliorer la maîtrise de la micro explosion, le modèle de "couches de sphère", grâce à la définition d'un critère de micro explosion, établit une prédiction numérique de son délai, dans le cas d'une gouttelette individuelle en chute libre. Cette prédiction numérique du délai de micro explosion est confrontée à sa mesure expérimentale issue de la littérature, avec différents paramètres de combustion et différentes formulations de l'émulsion (soit 27 situations différentes).

Ensuite un modèle de combustion en spray, intégrant le précédent modèle de "couches de sphère", permet de comparer des flammes de combustible pur (monophasique) et de combustible émulsionné avec micro explosion, dans le cas d'une puissance modeste ($\simeq 140$ kW). Les tendances observées font l'objet d'une comparaison qualitative à des observations expérimentales issues de la littérature.

Enfin, la campagne de mesure expérimentale réalisée sur un brûleur de puissance "résidentielle" ($\simeq 200$ kW) permettra de mesurer la granulométrie des particules (cénosphères) issues des flammes de combustible pur ou émulsionné, tout en mesurant la baisse présumée de ces émissions. Ceci constitue une validation industrielle de cette valorisation du fioul lourd, sur une chaudière de puissance modeste où l'additivation permet de se passer d'une cuve et de canalisations chauffées et calorifugées.

Chapitre 1

Etat de l'art bibliographique

Dans ce chapitre, un état de l'art bibliographique est proposé sur la spécificité des fiouls lourds et leur émulsification, la combustion des combustibles liquides purs ou en émulsion avec le phénomène de micro explosion étudié dans ce travail de thèse, ainsi que sur la formation des polluants notamment solides (particules).

1.1 Les fiouls lourds et leur émulsification avec l'eau

Dans cette section, nous commençons par définir les combustibles utilisés au cours de ce travail de thèse, à savoir le fioul lourd pur ou émulsionné. Nous allons exposer le procédé de fabrication, les propriétés physiques et chimiques des fiouls lourds, puis la définition et la mesure de leur contenu en asphaltènes (une donnée importante pour la formation des particules et la stabilité de l'émulsion). Enfin, nous exposerons le procédé d'émulsification qui sera appliqué au fioul lourd.

1.1.1 Les fiouls lourds : propriétés physiques et chimiques

Les fiouls lourds sont les résidus de la distillation du pétrole brut, entre asphalte et gasoil (Fig. 1.1).

Lors de la distillation du pétrole brut à pression atmosphérique, ses différents composants s'évaporent au gré de leur point d'ébullition (cf. Tab. 1.1). Pour une chaîne hydrocarbonée d'un type donné, plus elle est longue, plus le point d'ébullition (*boiling point*) du liquide est élevé. Les fiouls lourds sont des hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées (typiquement entre 14 et 25 atomes C).

Appellation	nombre d'atomes C	Point d'ébullition
Gaz	1 à 5	$\leq 40^{\circ}C$
Essences	6 à 10	de $40^{\circ}C$ à $180^{\circ}C$
Kérosène	11 à 15	de $180^{\circ}C$ à $230^{\circ}C$
Gasoil	12 à 17	de $230^{\circ}C$ à $305^{\circ}C$

TAB. 1.1 – Les différents produits de la distillation du pétrole brut

La composition du fioul lourd varie selon ses origines géographiques. Il est essentiellement

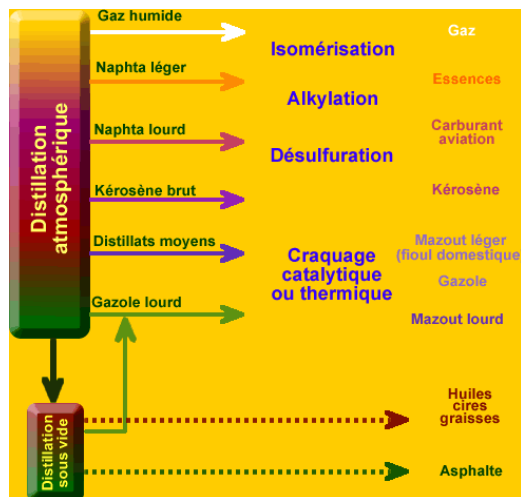


FIG. 1.1 – La distillation du pétrole brut dans une raffinerie

constitué de milliers d'hydrocarbures différents. Viennent également s'ajouter des composés oxygénés, azotés, et soufrés en proportions variables. Enfin, il renferme également des traces de métaux et en particulier du vanadium [39].

Les fiouls lourds sont des sous-produits des colonnes de distillation des raffineries. On ajoute à ces sous-produits une multitude de coupes de distillation plus légères, appelées *fluxant* ou *cutter stock*.

Les hydrocarbures

Un hydrocarbure est un composé organique (c'est-à-dire une molécule à base de carbone typiquement "issue du vivant", ce qui est le cas du pétrole) contenant exclusivement des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H). Il possède en conséquence une formule brute de type C_NH_M , où N et M sont deux entiers naturels. Ce sont les composés organiques les plus simples. Les hydrocarbures présentent une grande importance commerciale : on les utilise comme carburants, comme combustibles, comme huiles lubrifiantes et comme produits de base en synthèse pétrochimique.

On distingue les hydrocarbures à chaîne ouverte, ou hydrocarbures aliphatiques, et les composés cycliques. Dans les composés à chaîne ouverte contenant plusieurs atomes de carbone, ceux-ci sont reliés les uns aux autres pour former une chaîne ouverte. Dans les composés cycliques, par exemple les composés aromatiques, les atomes de carbone forment un ou plusieurs cycles fermés (Fig. 1.2).

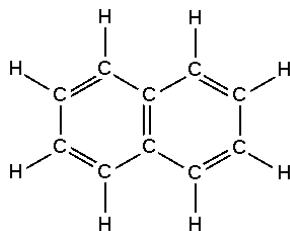


FIG. 1.2 – Le naphthalène $C_{10}H_8$, un exemple d'hydrocarbure aromatique

Par-delà la classification précédente, on distingue les hydrocarbures linéaires et ramifiés, les chaînes carbonées pouvant présenter une ou plusieurs ramifications. Les hydrocarbures à chaînes ouvertes sont subdivisés en composés saturés (dont les alcanes $C_N H_{2N+2}$, également appelés *paraffines*) et insaturés en hydrogène (dont les alcènes $C_N H_{2N}$, les alcynes).

La notation souvent rencontrée *n-* désigne des chaînes d'hydrocarbures non ramifiées, où les atomes de carbones sont tous reliés les uns à la suite des autres (Fig. 1.3).

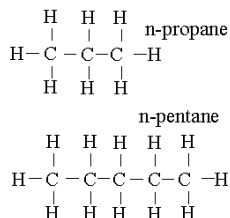


FIG. 1.3 – Exemple des notations "n-" pour désigner des chaînes hydrocarbonées non ramifiées

Voici un exemple d'analyse de fioul lourd (Tab. 1.2). La part de ces divers composés peut varier, à +/- 10% suivant le champs pétrolifère d'origine et le procédé de fabrication.

Hydrocarbures	fraction massique
saturés	26,6%
aromatiques	52,8%
résines	8,4 %
asphaltènes	12,2%

TAB. 1.2 – Exemple d'analyse de fioul lourd - Cargaison du "Prestige" - Museum National d'Histoire Naturelle, 2003

Les hydrocarbures aromatiques tirent leur nom de leur arôme considéré comme "suave" bien que cancérigène à concentration et temps d'exposition suffisamment longs. Ces composés saturés et aromatiques ne sont pas polaires, c'est à dire qu'il n'y a pas de champs électriques pour produire des interactions péri-moléculaires de type Van der Waals, ou liaison hydrogène. C'est pourquoi l'eau (H_2O étant polaire) n'est pas miscible avec ces composés, donc pas miscible dans le fioul lourd, on peut donc en faire des émulsions (phases séparées).

Sans descendre trop loin dans le détail de la définition chimique de ces composés, les hydrocarbures **aromatiques** ont un cycle fermé d'atomes de carbone (cf. Fig. 1.4), et tous ces atomes de carbones ont une orbitale atomique libre (atomes de carbone *sp2* avec une *p* libre) pour accueillir un électron. Un électron peut donc se déplacer à travers ce circuit fermé.

Classification française

Il existe en France quatre catégories de fiouls lourds, d'après les normes AFNOR NF M 15-010 à NF M 15-013 :

- Fioul No.1 (fioul domestique)
- Fioul lourd No.2 HTS, haute teneur en soufre - teneur massique en soufre <4% (dit "fioul de soute")
- Fioul lourd No.2 BTS, basse teneur en soufre - teneur massique en soufre <2%

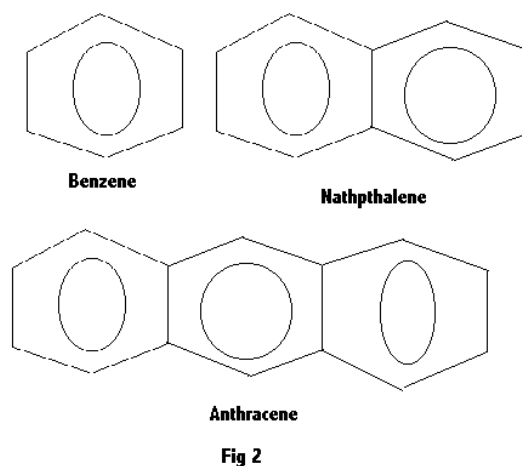


FIG. 1.4 – Exemples d'hydrocarbures aromatiques du type "benzénoïde"

- Fioul lourd No.2 TBTS, très basse teneur en soufre - teneur massique en soufre $<1\%$

Le fioul transporté par le *Prestige* et l'*Erika*, avec 2,6% de teneur massique en soufre est par ses caractéristiques un fioul lourd No.2 de l'appellation française. Son appellation anglo-saxonne serait *fuel-oil No.6* (*Bunker C fuel oil* est également souvent rencontrée). Il est décrit comme un produit très visqueux, considéré comme insoluble dans l'eau, et ayant une odeur caractéristique de pétrole. Ce fioul lourd est habituellement utilisé pour deux types d'applications :

- la combustion industrielle (centrales thermiques, fours, cimenteries, ...).
- l'alimentation des navires propulsés par des moteurs diesels lents et de grosse puissance.

L'appellation *carburants lourds* ou *carburants marine* est parfois appliquée à certains fiouls lourds. On divise ces *carburants marine* en 2 catégories :

- Les *distillats*, considérés comme plus nobles, sont réservés au navire d'un tonnage qualifié de moyen. Divisés en quatre catégories, leur teneur maximale en soufre est 4%.
- Les *résidus*, réservés aux bateaux de fort tonnage, ont une teneur en soufre entre 3,5 et 5%.

Il est important de souligner que la désulfuration des produits pétroliers est de plus en plus difficile lorsqu'on passe des fractions légères aux fractions lourdes. L'Union Européenne a prévu de limiter la teneur maximale en soufre à 1% dans tous les *carburants marine* à l'horizon 2010.

Les fiouls lourds sont plus visqueux que la plupart des combustibles (Fig. 1.5), denses ($\simeq 980 \text{ kg.m}^{-3}$), peu volatils (point d'ébullition $\geq 350^\circ\text{C}$), et ont le désavantage de l'imprécision de leurs propriétés (cf. Tab. 1.3) due à des compositions variables, comme déjà évoqué précédemment. Ils sont à la limite de la définition du *déchet*; ainsi leurs propriétés de combustion sont globalement connues avec moins de précision que celles du gasoil, ou du kérosène.

Pouvoir calorifique des fiouls lourds

Le rapport carbone/hydrogène élevé des fiouls lourds et leur teneur non négligeable en impuretés (soufre, eau, sédiments) contribuent à réduire leur PCI massique (Tab. 1.4). Il existe également

Caractéristique du fioul lourd	No.2		No.2 BTS		No.2 TBTS		Méthode de mesure
	Moyenne	Plage	Moyenne	Plage	Moyenne	Plage	
Masse volumique à 15 ° C ($kg.m^{-3}$)	1020	980-1050	1000 ^a	980-1025	985	940-1010	NF T 60-101
Viscosité à 100 ° C ($mm^2.s^{-1}$)	<40						NF T 60-100
Teneur en soufre (% massique)	3,1	2-4	1,8	1-2	0,95	0,55-1	NF M 07-025
Eau (% massique)	Moyenne : 0,1 Plage : 0,05 à 0,5						NF T 60-1 13
Teneur en insolubles par filtration à chaud (% massique)	Moyenne : 0,1 Plage : 0,05 à 0,2						NF M 07-063
Résidu Conradson (% massique)	17	10-21	15	10-18	12	10-16	NF T 60-1 16
Asphaltènes (% massique)	9	3-15	7	2-10	6	2-10	NF T 60-115
Cendres (% massique)	0,05	0,01-0,1	0,04	0,01-0,1	0,04	0,01-0,1	NF M 07-045/EN7
Vanadium ($mg.kg^{-1}$)	120	30-250	70	30-150	50	30-120	NF M 07-027
Sodium ($mg.kg^{-1}$)	Moyenne : 30 Plage : 10 à 100						NF M 07-038
Nickel ($mg.kg^{-1}$)	Moyenne : 50 Plage : 20 à 150						Torche à plasma
Azote (% massique)	Moyenne : 0,45 Plage : 0,2 à 0,7						NF M 07-058, ASTM D 3228

TAB. 1.3 – Les propriétés des fiouls lourds [40]

^a Moyenne théorique : en pratique, les masses volumiques des fiouls lourds BTS se répartissent pour l'essentiel de part et d'autre de l'intervalle 995-1005.

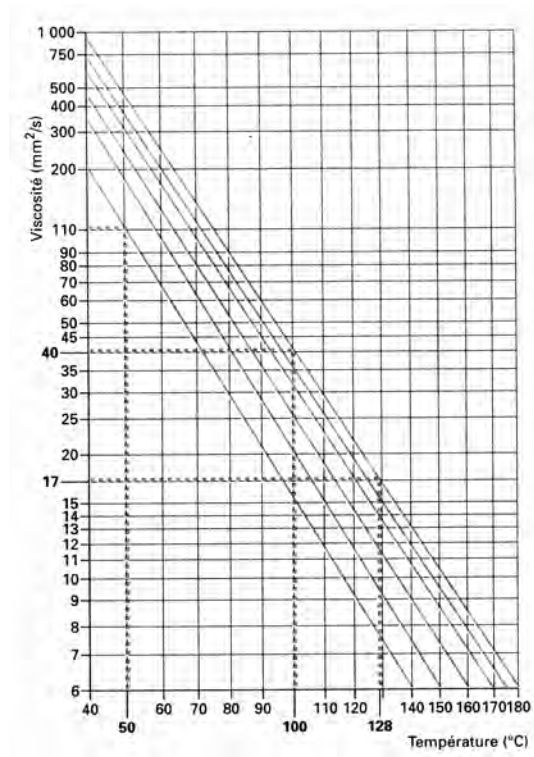


FIG. 1.5 – Le diagramme viscosité-température des fiouls lourds [40]

une formule semi-empirique fournissant le PCI d'un fioul lourd en fonction de sa masse volumique et de son taux d'impuretés (Eq. 1.1) [40].

$$PCI = 45,356 - 7,709.10^{-6} (\rho_{15}^2 + 3,185\rho_{15}) [1 - 0,01 (E + C + S)] + 0,0942S - 0,02427E \quad (1.1)$$

Où :

$$\begin{cases} PCI & : \text{Pouvoir calorifique inférieur (MJ.kg}^{-1}\text{)} \\ \rho_{15} & : \text{Masse volumique à } 15^\circ \text{C} \\ E, C, S & : \text{Teneur massique respective en eau, cendres et soufre} \end{cases}$$

Catégorie française	PCI massique (MJ.kg ⁻¹) +/- 2%
No.2	39,5
No.2 BTS	40,2
No.2 TBTS	40,6

TAB. 1.4 – Le PCI massique de différents fiouls lourds [41]

Toxicité

La fiche de sécurité du fioul lourd (groupe Total, 2005) indique qu'il est considéré comme toxique.

L'administration américaine a classé les *residual heavy fuel-oils* (dont les bunker C, Fuel-oil No.6 etc.) dans les substances 2B, ce qui signifie que les fiouls lourds sont *potentiellement cancé-*

rogènes pour l'être humain. En effet, la preuve expérimentale est faite du caractère cancérogène de ces fiouls lourds chez les animaux [42].

Les asphaltènes

Dans cette section, nous allons présenter les asphaltènes, des composants solides présents dans le fioul lourd (entre 3 et 15% en masse, cf. Tab. 1.3). L'étude des asphaltènes est jugée importante ici pour deux raisons. D'abord, un lien direct a été constaté entre leur concentration et la formation de polluants solides (particules) lors de la combustion. Ensuite, leur taille est influencée par le mélange avec d'autres hydrocarbures (additivation) et elle a une influence sur la stabilité de l'émulsion de l'eau dans le fioul lourd.

Certains composés du fioul lourd nommés *asphaltènes* sont considérés comme solides. On est alors en présence d'un milieu dispersant liquide, et d'une phase dispersée. Le fioul lourd est donc une *dispersion*.

Les *dispersions* comme le fioul lourd peuvent être de trois types, en fonction de la taille des éléments de phase dispersée :

- moléculaire (*solution*) : $[10^{-10}, 10^{-9}]m$
- colloïdale : $[10^{-9}, 10^{-6}]m$
- macroscopique : $[10^{-6}, 10^{-3}]m$

Le fioul lourd est considéré comme une suspension colloïdale, cependant la présence de solides de taille moléculaire ou macroscopique n'est pas exclue.

Les asphaltènes ne sont pas aujourd'hui clairement définis sur le plan chimique, du fait de leurs molécules étendues et complexes, malgré les travaux de recherche pour les caractériser (microscope électronique, spectrométrie de masse, rayons X, etc.). Ainsi la teneur en asphaltènes d'un combustible est définie par sa fraction soluble dans un certain solvant [43, 44], depuis que le français Boussingault inventa le mot "asphaltènes" en 1837.

En général, une molécule d'asphaltène est une molécule de taille importante, composée d'hydrocarbures poly-aromatiques, d'une masse molaire considérable (entre 1000 et 10000 $g.mol^{-1}$ [45]). Celle-ci est étendue et ramifiée, et quand plusieurs d'entre elles se réunissent, elles peuvent rester accrochées les unes aux autres, simplement par interaction mécanique. D'où des *aggrégats* d'asphaltènes. La Fig. 1.6 montre du fioul lourd à température ambiante. On y voit des aggrégats d'asphaltènes solides de couleur claire, baignant dans une phase liquide majoritaire, plus sombre.

La définition des asphaltènes a subi plusieurs évolutions jusqu'à nos jours :

- En 1837, Boussingault observa que le résidu de distillation du pétrole brut (qui est assimilable à du fioul lourd) avait une fraction insoluble dans l'alcool, mais soluble dans l'essence de térébenthine. Ayant séparé cette fraction, il la nomma "asphaltène", car elle ressemblait aux asphaltés bruts du pétrole.
- En 1924, Nellensteyn considère les asphaltènes comme solubles dans le benzène, mais insolubles dans des hydrocarbures paraffiniques à température de saturation plus basse.
- En 1945, Marcusson clarifia les différences entre asphaltènes et résines. Selon lui, les asphaltènes sont insolubles dans le gasoil et l'éther de pétrole. Au contraire des résines, les

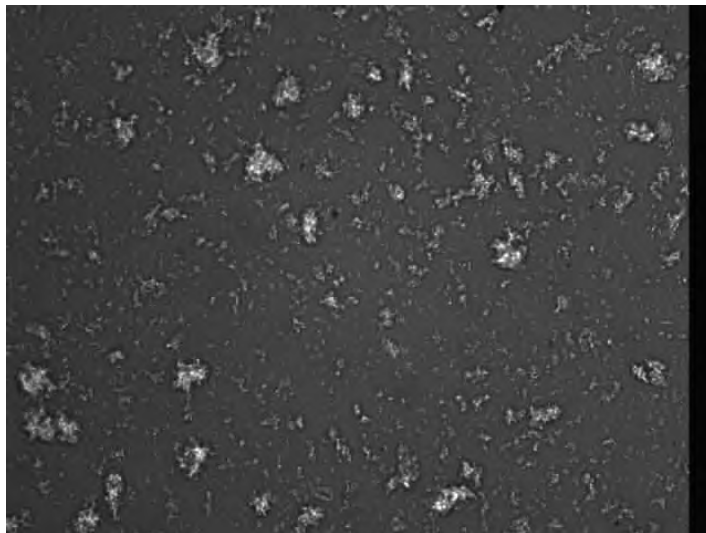


FIG. 1.6 – *Du fioul lourd pur, grossissement 200 fois, côté de l'image $\simeq 250 \mu\text{m}$ (image saisie dans le cadre de ce travail de thèse)*

asphaltènes sont précipités en présence d'un excès d'éther. Les résines étant insolubles dans les acides et miscibles avec le pétrole, y compris ses fractions les plus légères.

- En 1950, Pfeiffer définit les asphaltènes comme insolubles dans le *n*-heptane mais solubles dans le toluène, et c'est cette définition qui est encore largement utilisée de nos jours [43, 44]. Le contenu en asphaltènes est notamment défini par la norme ASTM D3279 comme la fraction insoluble dans le *n*-heptane [46].

Les molécules d'asphaltènes sont électriquement polaires [25]. Ceci entraîne 2 conséquences :

- Il se produit entre elles des attractions électro-magnétiques, surtout lors d'une agitation mécanique intense
- Ils sont difficilement miscibles avec des hydrocarbures liquides non polaires (en majorité dans le fioul lourd, comme exposé précédemment)

Cependant certaines molécules d'asphaltènes baignent individuellement au milieu des hydrocarbures liquides non polaires. On a ainsi une part d'asphaltènes *dilués* et une part d'asphaltènes *précipités* (Fig. 1.7), c'est-à-dire regroupés au même endroit, hors de la phase liquide majoritaire environnante, maintenus par leurs attractions réciproques (Van der Waals et/ou mécaniques). Miller et al. [47] décrivent deux fractions d'asphaltènes dans un même mélange, l'une "associée", formant des agrégats de molécules, et l'autre "non-associée", avec des agrégats de molécules de très petite taille, voire de molécules individuelles. Dans une dispersion comme le fioul lourd, ces deux catégories sont les asphaltènes dissous et précipités (Fig. 1.7).

La *floculation* des asphaltènes (aggrégation de solides cf. Fig. 1.6) est assimilée à la précipitation et au regroupement d'un nombre croissant de molécules d'asphaltènes. Ces groupements sont aussi appelés *micelles* (Fig. 1.8). On se contentera ici d'évoquer les 2 tendances fondamentalement contradictoires que sont l'*augmentation* (précipitation) et la *diminution* (dissolution) en taille des agrégats d'asphaltènes, car rappelons que leur taille a une influence sur la stabilité de l'émulsion et la formation de polluants solides (particules).

Cet équilibre dissous/précipité (illustré Fig. 1.7 et Fig. 1.9) dépend en grande partie de la

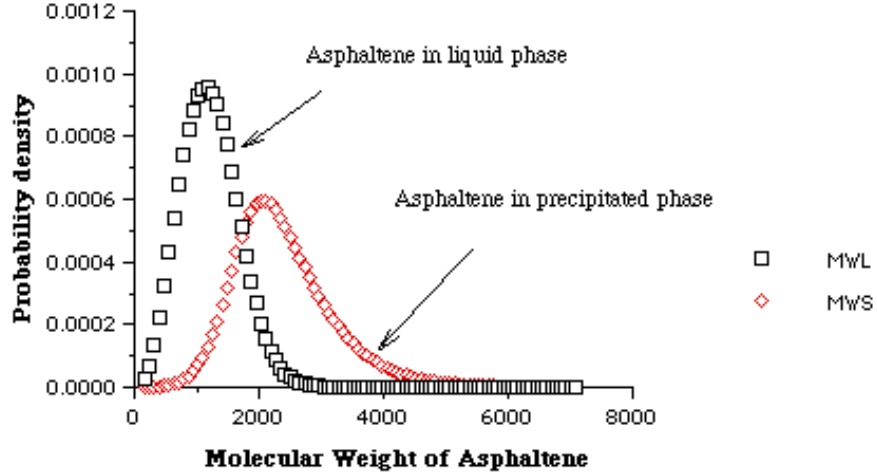


FIG. 1.7 – *Distribution de masse des molécules d'asphaltènes dans un pétrole brut californien, après précipitation par l'addition de n-pentane [48] - Le caractère dilué ou précipité est axé sur un critère de masse des molécules*

composition du liquide environnant les asphaltènes [46], et de la température [44]. Différentes études utilisent une dilution du composé pétrolier dans du toluène [43].

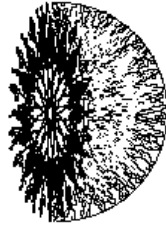


FIG. 1.8 – *Un exemple de micelle, groupements d'asphaltènes [49]*

Les asphaltènes, de par leur nature électriquement polaire, voient leur équilibre précipité/dissous dépendre étroitement des propriétés électriques (polaire, non polaire) et chimiques (interactions Van der Waals) du milieu dispersant. Ceci est exprimé dans le *paramètre de solubilité de Hildebrand* δ (Eq. 1.2) [43]. ΔE est l'*énergie interne de vaporisation* nécessaire à séparer les molécules du liquide, V_m est le volume molaire du liquide, ΔH est l'enthalpie de vaporisation. La température est présente dans l'Eq. 1.2, ce qui montre son influence.

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}} \longrightarrow \left[MPa^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.2)$$

Ajouter des fractions d'autres composants dans un mélange colloïdal comme le fioul lourd modifie le paramètre de solubilité du mélange δ_{mix} (Eq. 1.3).

$$\delta_{mix} = \sum_i^n X_i \delta_i \quad (1.3)$$

Le *paramètre de solubilité* δ exprime la densité volumique d'énergie nécessaire à séparer les molécules les unes des autres. Bien sûr, la taille des molécules est influente à travers V_m . Mais le paramètre de solubilité procède surtout d'interactions électro-magnétiques, au niveau moléculaire. Plus δ est élevé, plus les molécules d'asphaltènes se dispersent, par l'influence mécanique des molécules autour d'elles. Plus δ est bas, plus les molécules d'asphaltènes s'aggrègent en des micelles (précipitation). Cette influence est résumée Fig. 1.9 et 1.10. Le terme "heptol" correspond à un mélange de *n*-heptane et de toluène (On parle de "ratio hep/tol"). **L'équilibre dissous/précipité** des asphaltènes est très étroitement lié à ce paramètre.

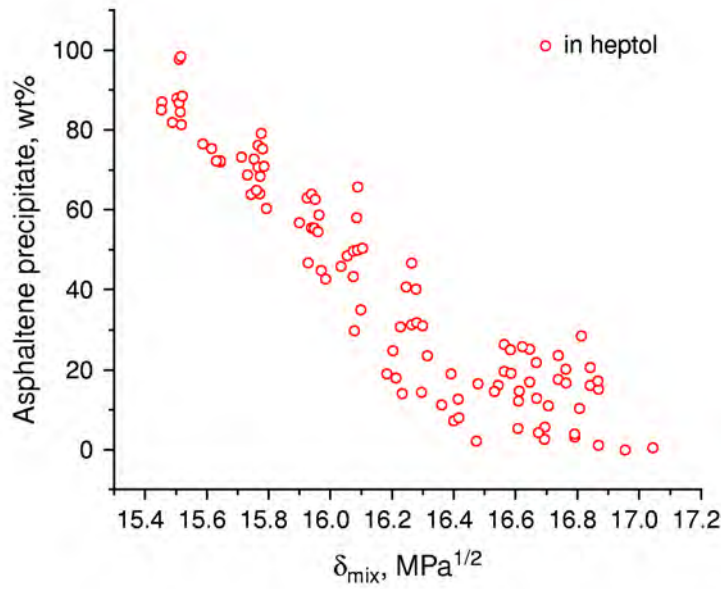


FIG. 1.9 – *Pourcentage massique d'asphaltènes précipités, en fonction du paramètre de solubilité du mélange où ils se trouvent. Le paramètre de solubilité diminue avec l'ajout de n-heptane [43]*

Selon une étude citée dans [44], les asphaltènes se dissolvent entre 100 et 140°C, mais ces mêmes asphaltènes dissous re-précipitent au-delà de 200°C. Au-delà de 200°C, les auteurs signalent un vide dans la littérature, bien que d'autres aient évoqué des réactions de craquage menant à la formation de résidus carbonés.

Par définition, les asphaltènes peuvent se dissoudre dans le toluène. Le toluène (Fig. 1.11) est donc un hydrocarbure aromatique, polaire faisant office de solvant pour les asphaltènes. Au niveau moléculaire, le toluène offre des champs électriques aux asphaltènes, qui n'ont plus le monopole des interactions de type Van der Waals: Ils peuvent alors se disperser. Autrement dit, le toluène augmente le paramètre de solubilité δ_{mix} .

Au contraire de l'action du toluène, la précipitation des asphaltènes se produit grâce à certaines substances dans leur environnement. **Les résines** sont des composants du pétrole brut qui forment des complexes, c'est-à-dire des aggrégats de molécules, avec les asphaltènes, ce qui augmente la

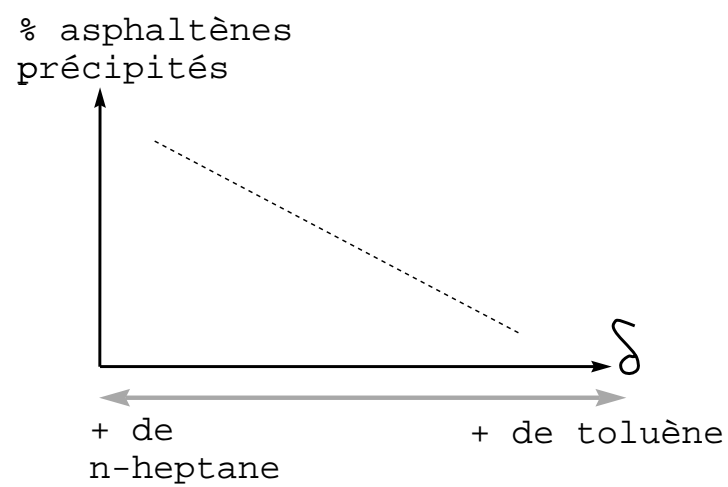


FIG. 1.10 – Influence des ajouts d'heptane et de toluène sur le paramètre de solubilité δ

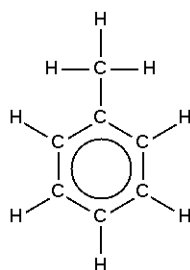


FIG. 1.11 – La molécule de toluène $C_6H_5-CH_3$

solubilité de ces derniers [43]. La présence de résines peut ainsi contre-carrer la précipitation des asphaltènes par le *n*-pentane ou *n*-heptane. Une étude spécifique [44] confirme que *l'ajout d'une fraction enrichie en aromatiques et résines a un important effet inhibiteur sur la quantité d'asphaltènes précipités*. Or, il y a beaucoup moins de résines dans un fioul lourd (aux alentours de 8% en masse) que dans un pétrole brut (aux alentours de 40% en masse dans du brut américain Primrose ou Alaska "Cold Lake" [43]).

Pour l'action des *n*-alcanes courts comme le *n*-pentane ou le *n*-heptane, la Fig. 1.12 [43] montre leur effet, à l'inverse d'un solvant comme le toluène. Les asphaltènes sont **précipités** par ces alcanes. Encore une fois, l'explication réside dans les interactions électromagnétiques, statistiquement affaiblies (baisse de δ) par la présence en nombre de ces alcanes non polaires. L'allure observée Fig. 1.12 est tout à fait caractéristique. Cette allure est aussi observée dans [44] et [50]. A mesure que l'on ajoute un *n*-alcane pour précipiter les asphaltènes, leur proportion augmente brusquement, puis augmente moins vite, voire se stabilise à une valeur généralement inférieure à 100%.

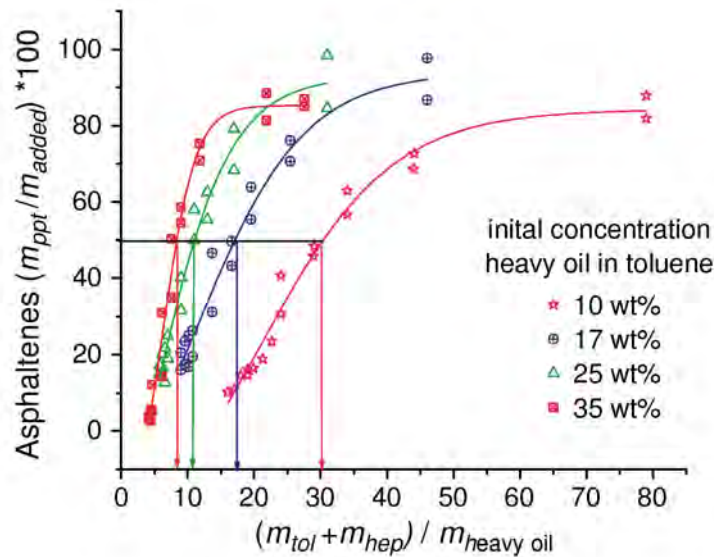


FIG. 1.12 – Fraction massique d'asphaltènes précipités, en fonction d'un rajout de *n*-heptane à une faible quantité de pétrole dissous dans du toluène [43]

La cinétique de précipitation est lente, dans le cas de 10% de pétrole dilué dans du toluène, avec du *n*-heptane pour obtenir la précipitation, celle-ci n'est pas complète avant 24 h. [43]. Une autre étude [51] utilise la chaleur et divers *n*-alcanes pour précipiter les asphaltènes. Des expériences préliminaires y indiquent que ce temps de précipitation est de 24 h., mais que par précaution on y inspecte les fioles pendant 48 h.

Le Tab. 1.5 résume l'ensemble des propriétés des asphaltènes évoquées ici. Le fioul lourd est une dispersion, et l'influence d'un ajout de *n*-alcane court comme l'heptane, ou d'un solvant comme le toluène est à signaler au cours d'une étude expérimentale où le fioul lourd serait additivé, mélangé avec d'autres combustibles. Dans un brûleur industriel, la température d'injection du fioul lourd a également une influence sur la dissolution des asphaltènes.

Constat fondamental		Précisions
Définition des asphaltènes		Chimiquement imprécise : solides, insolubles dans le <i>n</i> -heptane
Équilibre dissous/précipité des asphaltènes		Considééré autour d'un seuil de masse (Fig. 1.7)
Influence de δ sur cet équilibre (Fig. 1.9)	$\delta(\nearrow)$ Des asphaltènes sont dissous	Ajout de toluène
	$\delta(\searrow)$ Des asphaltènes sont précipités	Ajout d'un <i>n</i> -alcane court (<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -heptane)
Influence de la température sur cet équilibre		Asphaltènes dissous à 100°C, re-précipités à 200°C

TAB. 1.5 – Tableau récapitulatif : les asphaltènes

1.1.2 les émulsions de l'eau dans le fioul

Une émulsion est une dissémination, sous forme de gouttelettes de petite taille (de l'ordre du nanomètre ou du micromètre), d'un liquide dans un autre qui ne lui est pas miscible. Si l'un de ces liquides est l'eau, on utilise le terme d'*émulsion aqueuse*. Cette étude concerne les *émulsions de l'eau dans le fioul*. La géométrie de l'émulsion est un aspect la caractérisant. Elle dépend à la fois de la fraction volumique de phase dispersée, et de la façon dont celle-ci est dispersée, c'est-à-dire le nombre de gouttelettes, lié à leur diamètre (en supposant qu'elles aient toutes le même). Les deux liquides mis en émulsions sont considérés comme restant en phases séparées. Le liquide dispersé est appelé *phase dispersée*, et le liquide dans lequel il est dispersé est appelée *phase continue* (cf. Fig. 1.13).

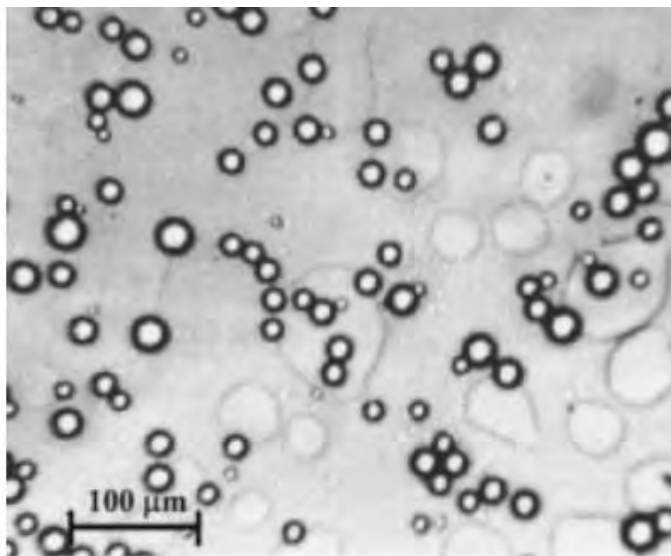


FIG. 1.13 – Un exemple d'émulsion Water-in-Oil (W/O) avec 40% d'eau en volume disséminée dans un mélange d'hydrocarbures (hexane et toluène) [45]

Selon la taille des gouttelettes dispersées, on parle d'émulsion, de micro-émulsion ou de solution (Tab. 1.6) :

Les *émulsions de l'eau dans le fioul lourd* utilisées dans cette étude sont des dispersions de

Appellation	Diamètre ϕ des gouttelettes dispersées	Aspect
Solution	$\phi < 10nm$	Transparent
Micro-émulsion	$10nm \leq \phi \leq 100nm$	Laiteux bleuté à opalescent
Emulsion	$\phi > 100nm$	Laiteux blanc

TAB. 1.6 – Les différentes appellations des émulsions [52]

gouttelettes d'eau de l'ordre du micromètre de diamètre dans du fioul lourd. En effet, les appareils disponibles pour l'émulsification, utilisés pendant une durée inférieure à 5 heures nous permettent d'atteindre de tels diamètres en phase dispersée, qui sont suffisamment petits pour permettre l'utilisation dans un brûleur industriel, où les gouttelettes de combustibles ont un diamètre présumé supérieur à $20 \mu m$ [53].

La viscosité des émulsions

La viscosité des émulsions "water-in-oil" (notées ici w/o) dépend principalement de la fraction volumique en eau et de la température, les autres paramètres ayant une influence négligeable en comparaison [54]. Par rapport à un combustible monophasique, l'émulsification (par ajout d'une phase dispersée) entraîne une augmentation significative de la viscosité [55, 56] (cf. Fig. 1.14).

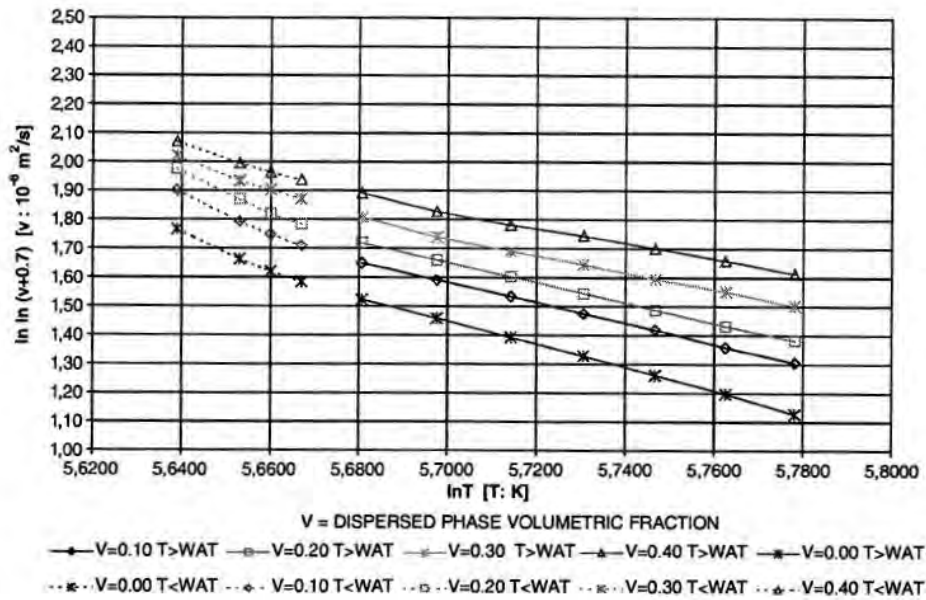


FIG. 1.14 – L'augmentation de la viscosité cinématique de l'émulsion (eau dans pétrole) avec la fraction volumique d'eau, et sa diminution avec la température ($\text{WAT} \simeq 20^\circ\text{C}$) [54]

Ainsi Ronningsen [57] propose une corrélation empirique pour modéliser la viscosité d'une émulsion w/o, fonction uniquement de la température T et de la fraction volumique d'eau V dans l'émulsion, et valable pour un rayon donné r des gouttelettes en phase dispersée. Farah *et al.* [54] concluent que les corrélations obtenues avec cette équation sont en bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux. Le Tab. 1.7 montre les résultats obtenus par Farah *et al.* sur l'influence de la fraction volumique d'eau V et de la température T vis-à-vis de la viscosité dynamique d'une

émulsion de l'eau dans le pétrole [54].

Fraction volumique d'eau V	Rotation du cylindre-test (s^{-1})	Température ($^{\circ}C$)		
		12	25	50
0	50	205,6	78,8	23,3
0,1	50	363,7	123,2	36,2
0,2	50	582,7	176,8	48,5
0,3	50	865,3	275,4	84,1
0,4	50	1461,9	472,7	141,2

TAB. 1.7 – Mesures de la viscosité dynamique des émulsions ($10^{-3}Pa.s$) [54]

Fabrication des émulsions, tension superficielle, surfactants

Le procédé d'émulsification est abordé car, avant d'étudier la combustion des émulsions en chaudière, il est capital de fabriquer une émulsion d'une géométrie donnée, qui soit stable au moins une semaine. Les données indispensables au choix et à l'utilisation des procédés d'émulsification sont exposées dans ce but.

La tension superficielle

Dans une phase liquide, les molécules liquides polarisées s'arrangent de sorte que les forces de cohésion entre les molécules soient réparties entre les molécules voisines, donnant une résultante nulle pour chaque molécule. Toutefois, à la surface, cet arrangement tridimensionnel fait défaut et la résultante des forces n'est pas nulle (Fig. 1.15). Cette force divisée par la longueur de la surface liquide est appelée *tension superficielle*.

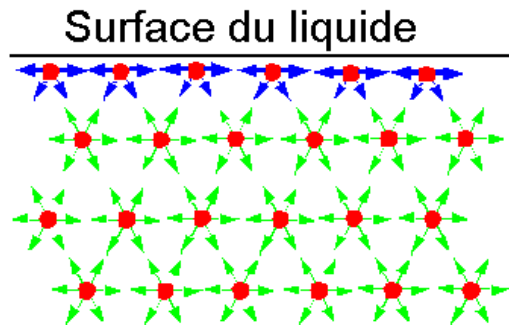


FIG. 1.15 – Le phénomène de tension superficielle

La tension superficielle est notée ici γ . Pour augmenter la surface d'une valeur δS , il faut fournir une énergie dE (Eq. 1.4). E est l'énergie de surface.

$$dE = \gamma \times \delta S \quad (1.4)$$

La valeur de γ évolue avec la température, Avedisian et Glassman [58] utilisent la formule Eq. 1.5 pour l'exprimer à la surface d'un n-alkane et à son interface avec l'eau. La tension superficielle γ peut en effet être celle, non pas de l'interface liquide-gaz, mais de l'interface entre deux liquides différents (dans le cas des émulsions).

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\mu \quad (1.5)$$

avec : $\begin{cases} \gamma_0 & : \text{Tension superficielle de référence} \\ \mu & : \text{Exposant critique} \\ T_c & : \text{Température critique} \end{cases}$

Les valeurs de γ_0 et de μ sont tirées de la littérature [59, 60], la température critique est celle de la solution eau/n-alkane (Tab. 1.8).

Hydrocarbure	γ_0 (dynes.cm ⁻¹)	μ	T_c (K)
A la surface de l'hydrocarbure pur			
n-décane	59,37	1,38	617,6
n-pentadécane	54	1,3	707
n-hexadécane	55,2	1,33	717
A l'interface eau/hydrocarbure			
n-décane	81,67	0,7714	629,4
n-pentadécane	75,38	0,5519	634,6
n-hexadécane (le fioul lourd peut être modélisé par cet alcane pur)	75,7	0,5537	635,7

TAB. 1.8 – Paramètres nécessaires à la détermination de la tension superficielle (Eq. 1.5)

A l'intérieur d'une émulsion, pour une même fraction volumique d'eau, plus la dispersion est fine, plus l'aire de l'interface sera importante (Tab. 1.9). Ceci s'inscrit dans l'hypothèse d'un diamètre égal pour toutes les gouttelettes en phase dispersée.

Nombre de gouttelettes dispersées	Rayon des gouttelettes dispersées	Aire de l'interface
10^3	$620\mu m$	$0,48dm^2$
10^6	$62\mu m$	$4,84dm^2$
10^9	$6,2\mu m$	$0,48m^2$
10^{12}	$0,62\mu m$	$4,8m^2$
10^{18}	$6,2nm$	$483m^2$

TAB. 1.9 – Différentes façons de disperser 1cm³ d'eau

Stabilité des émulsions

Il est couramment observé qu'une émulsion a tendance à abaisser son énergie de surface (cf. Eq. 1.4) en diminuant l'aire de l'interface phase dispersée / phase continue. Ceci à travers plusieurs phénomènes qui aboutissent à réunir les gouttelettes d'eau entre elles, dont :

- **la coalescence** : phénomène par lequel deux substances identiques mais dispersées, ont tendance à se réunir. On peut citer à titre d'exemple l'huile que l'on a mélangé à l'eau et

secoué énergiquement. On observe alors que les petites gouttes d'huile fusionnent entre elles progressivement jusqu'à ne former plus qu'une seule grande goutte traduisant la séparation finale entre l'huile et l'eau.

- **la floculation** : phénomène lié aux solutions (émulsions très fines, cf. Tab. 1.6), par lequel les micelles (agrégats sphéroïdaux de molécules insolubles) et d'autres matières en suspension forment des flocons, qui s'aggrègent entre eux à leur tour, puis sédimentent dans le fond du récipient.
- **le crémage** : dû à la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue, ce phénomène amène la phase dispersée, sous l'action de la poussée d'Archimède à s'agglutiner en haut (ou en bas) du récipient. Entre le haut et le bas du récipient, la géométrie de l'émulsion ne sera donc plus la même. Par ailleurs, des coalescences vont également se produire là où la concentration sera au-delà d'un certain seuil.

D'autres phénomènes, comme le mûrissement d'Ostwald (évolution dans le temps de la distribution granulométrique d'une population de grains dans un milieu liquide), participent à cette modification de la géométrie de l'émulsion. On observe également l'*agglomération* de plusieurs gouttelettes en un groupement compact (Fig. 1.16), où elles conservent entre elles un mince film liquide de phase continue.

Ces phénomènes concernent les travaux sur la combustion des émulsions. Par exemple, Dryer [8] signale que le filament utilisé dans certaines expériences "à la gouttelette suspendue" (où la gouttelette est en contact avec un filament) provoque des coalescences dans la phase dispersée de l'émulsion.

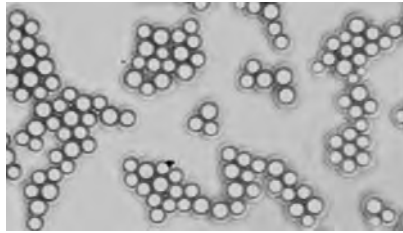


FIG. 1.16 – *agglomération de gouttelettes de phase dispersée*

Dans le cas d'émulsions de l'eau dans le fioul lourd, Law *et al.* [33] rappellent que les gouttelettes d'eau ne se *diffusent* pas (la diffusion à proprement parler recouvre le mouvement dû aux gradients thermiques), et que leur mouvement brownien est d'une telle lenteur qu'il est considéré comme négligeable.

Les surfactants

Exprimons l'énergie libre de l'émulsion en tant que système thermodynamique (Eq. 1.6) [52]. Pour avoir une émulsion moins instable, il faut minimiser son énergie libre A :

$$dA = dU - TdS \quad (1.6)$$

Minimisant cette énergie libre A , on peut diminuer son énergie interne U et augmenter son entropie S . Dans une chambre de combustion, la température T augmente. En théorie cela aide

à rendre l'émulsion moins instable en abaissant l'énergie libre (Eqs.1.6, 1.7). Mais en pratique, la viscosité de la phase continue de fioul lourd diminuant avec la température (cf. Fig. 1.5), les émulsions sont moins stables à haute température [52]. En exprimant l'énergie interne U de l'émulsion comme l'énergie de surface, et en considérant en première approximation que l'entropie de l'émulsion S_{dn} est proportionnelle au nombre n de gouttelettes de phase dispersée, à température et nombre de gouttelettes d'eau constants ($dn = 0$) on comprend pourquoi l'abaissement de la tension superficielle γ diminue l'instabilité de l'émulsion (Eq. 1.7) [52].

$$dA = d(4\gamma n\pi r^2) - T \times S_{dn} \quad (1.7)$$

Pour diminuer la tension superficielle, on utilise généralement un agent de liaison soluble dans les deux liquides appelé *surfactant*, ou encore émulsionnant. C'est un *tensio-actif*, c'est-à-dire un composé qui abaisse la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (ou hydrophobe, miscible dans l'huile) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Les surfactants partagent tous cette particularité fondamentale : 2 sites ayant des propriétés antagonistes (attirance ou rejet vis-à-vis de l'eau) sur la même molécule. C'est la propriété d'*amphipathie*.

Il a été vérifié expérimentalement [52], par l'étude du spectre (dans le domaine des rayons X) d'une couche mince d'acide stéarique à la surface de l'eau, que la chaîne hydrocarbonée de l'acide stéarique est placée à la surface de l'eau, mais que le groupement carboxylique qui en est à l'extrémité, lui, y plonge (Fig 1.17). Ces surfactants sont souvent appliqués dans la phase aqueuse, puis interagissent à l'interface avec l'autre phase. Dans cette étude, ce sera probablement l'inverse car comme nous allons le voir une certaine propriété (valeur du HLB) est requise pour le surfactant.

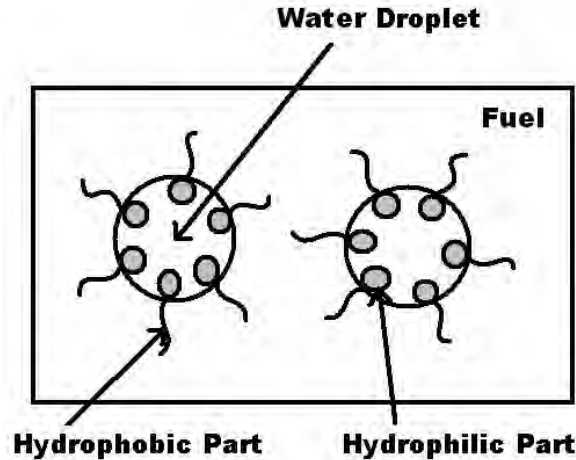


FIG. 1.17 – L'orientation prise par les molécules de surfactants dans l'émulsion, grâce à leur amphipathie

Enfin notons que selon Hall [15], les déchets hydrocarbures (*Residual oil*) contiennent des surfactants naturels qui ne rendent pas nécessaire l'ajout de surfactant pour former une émulsion stable.

La balance hydrophile/lipophile ("Hydrophile-to-Lipophile Balance", HLB)

En utilisant un surfactant approprié, une émulsion a des propriétés géométriques stables durant une période de l'ordre de quelques heures.

Le contrôle de la valeur du HLB est une méthode pour orienter l'usage qui sera fait d'un surfactant donné. Le HLB d'un tensio-actif peut être compris comme le rapport entre la proportion des groupements hydrophiles sur sa molécule et la longueur de l'enchaînement lipophile (hydrophobe). Il a été attribué à l'acide oléique la valeur 1, et à l'oléate de potassium la valeur 20. Par neutralisation progressive de l'acide oléique, on peut obtenir tous les mélanges intermédiaires de valeur HLB comprise entre 1 et 20 et les comparer à d'autres tensio-acifs de valeur HLB à déterminer [52].

Le Tab. 1.10 présente les valeurs de HLB requises pour fabriquer différentes émulsions. En particulier c'est la valeur du HLB qui détermine le caractère "huile-dans-eau" (o/w) ou "eau-dans-huile" (w/o) de l'émulsion produite, et non l'agitation mécanique ou l'ajout de l'eau et de la phase huileuse dans un ordre différent [52].

Propriété	HLB minimum	HLB maximum
Anti-mousse	1,5	3
Emulsion W/O	3	6
Emulsion O/W	8	13
Détergente	13	15

TAB. 1.10 – *HLB des tensio-actifs pour différentes applications* [52]

Lasheras *et al.* [14] utilisent des surfactants pour s'assurer que les gouttelettes d'émulsion conservent la même distribution de taille. Les hydrocarbures mis en émulsion sont du n-dodécane $C_{12}H_{26}$, du n-tétradécane $C_{14}H_{30}$, et du n-hexadécane $C_{16}H_{34}$. Pour moduler le HLB du surfactant utilisé, ils mélangent du SPAN 85 (trioléate de sorbitol) au HLB de 1,8 et du TWEEN 85 (polyoxyéthylène de trioléate de sorbitol) au HLB de 11. **Ils parviennent à une valeur de HLB de 5,5 pour assurer une stabilité optimale aux émulsions pour ces hydrocarbures lourds.** Jahani et Gollahalli [61] utilisent un surfactant au HLB de 6 dans des expériences similaires. Law *et al.* [33] utilisent un surfactant au HLB de 5,3 dans des expériences également similaires. Rhim *et al.* [62] utilisent un surfactant au HLB de 5,95.

Cependant l'expérience montre [52] que deux surfactants dont les HLB sont identiques ne mènent pas toujours à l'obtention d'émulsions de stabilité identique. D'autres paramètres sont à invoquer : pH, concentration saline, point de fusion des matières grasses, nature des phases en présence, etc. mais leur étude n'est pas requise dans ce travail de thèse.

La fabrication des émulsions

Il existe de nombreuses façons d'apporter à l'émulsion l'énergie mécanique nécessaire à augmenter son énergie de surface : dispersion de l'eau dans le fioul par pulvérisation mécanique, homogénéisation ultrasonique, centrifugeuse, etc.

Mabille *et al.* [63] ont observé les effets d'une contrainte de cisaillement appliquée à une émulsion initiale, dans le but d'affiner et d'homogénéiser la distribution de diamètre. Le processus a été photographié Fig. 1.18. Pendant l'application de la contrainte de cisaillement, les gouttelettes initiales voient leur diamètre diminuer de façon abrupte et se transformer en longs filaments dont

le diamètre dépend surtout de la contrainte appliquée, et non du ratio de viscosité entre phase dispersée et phase continue (Fig. 1.18 a). Ensuite, sur une longue durée (plusieurs centaines de secondes) les filaments subissent une instabilité de Rayleigh qui les disloque en un cortège de gouttelettes de tailles identiques et à intervalle constant (Fig. 1.18 b), avec toutefois quelques "satellites" de taille très petite.

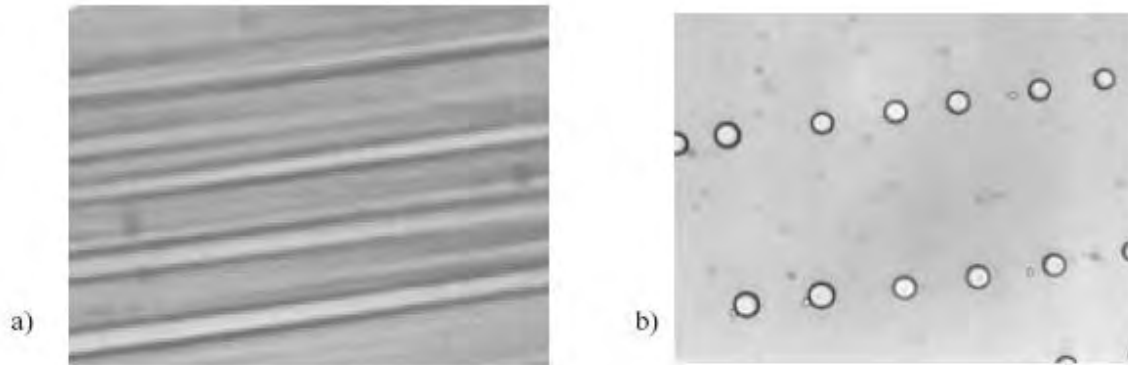


FIG. 1.18 – L'action de la contrainte de cisaillement qui allonge les gouttelettes initiales de phase dispersée en longs cylindres (a), qui sont ensuite disloqués en une suite de gouttelettes de tailles identiques et à intervalle constant (b) [63]

Kerihuel *et al.* [56] utilisent un mélangeur à hélice rotative pour produire une émulsion dans un b cher, pour des quantités inférieures à quelques litres, en laboratoire. La vitesse de rotation du mélangeur est inférieure à 500 tours par minute, afin de prévenir la formation de bulles d'air. Durant l'émulsification, le liquide est chauffé à 40 C pour maintenir une viscosité plus basse, permettant une émulsification en 15 minutes.

Lemenand *et al.* [64] utilisent un mélangeur du type HEV (pour "high-efficiency vortex") constitué d'un tube où sont introduits la phase continue d'huile de vaseline, et jusqu'à 15% d'eau en volume. Les parois du tube sont parsemées d'ailettes incurvées, promoteurs de structures de turbulence dans l'écoulement permettant le mélange des deux fluides, et l'émulsification avec l'obtention d'un diamètre homogène (inférieur au millimètre) des gouttelettes en phase dispersée.

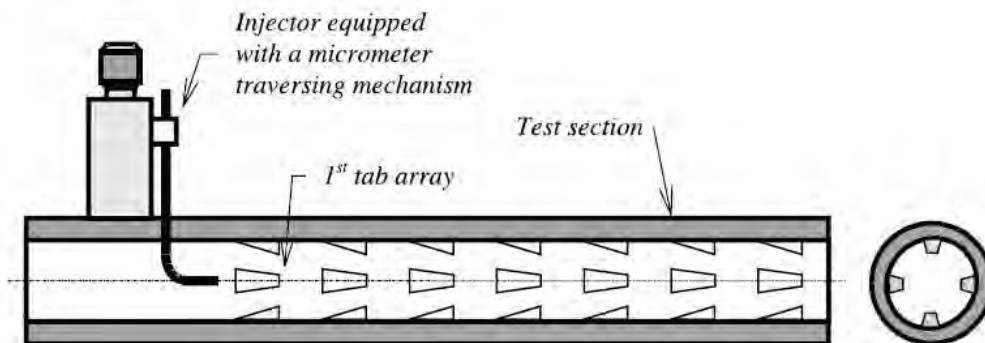


FIG. 1.19 – Le mélangeur HEV [64]

L'influence des asphaltènes

Les asphaltènes ont des propriétés tensio-actives leur conférant un rôle de surfactant, ce qui est en lien avec la stabilité d'une émulsion de l'eau dans le fioul lourd.

Sztukowski et Yarranton [50] étudient la stabilité des émulsions de l'eau dans le pétrole brut, utilisée parfois dans le cadre de leur extraction. Ils font la différence entre les asphaltènes et l'ensemble des "solides" qu'ils rencontrent dans le pétrole brut. Ils exposent le caractère crucial de l'**angle de contact** (Fig. 1.20) entre les solides et les gouttelettes d'eau de l'émulsion :

- Si cet angle est $\leq \frac{\pi}{2}$, alors le solide est **hydrophile**
- Si cet angle est $\geq \frac{\pi}{2}$, alors le solide est **hydrophobe**

Les asphaltènes sont hydrophobes. Jamais ces solides, au cours d'aucune expérience avec le pétrole brut, n'ont été observés dans la phase aqueuse d'une émulsion [50].

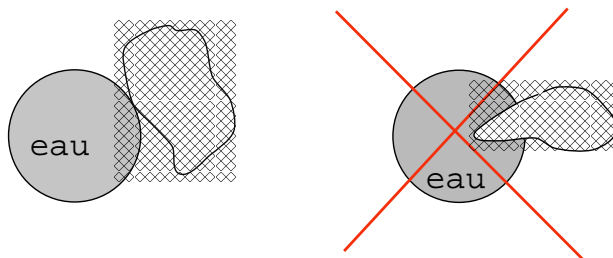


FIG. 1.20 – *Solide hydrophobe (à gauche) stabilisant les émulsions de l'eau dans l'huile, et solide hydrophile (à droite) stabilisant les émulsions de l'huile dans l'eau (image créée dans le cadre de ce travail de thèse).*

Globalement, la stabilité d'une émulsion varie avec la concentration en particules solides, et elle augmente avec une diminution de taille de celles-ci. Ceci est observé expérimentalement, et soutenu par des considérations théoriques sur l'énergie libre [50]. L'ajout de n-heptane, en augmentant la taille des aggrégats d'asphaltènes, nuit significativement à la stabilité de l'émulsion. Sous certaines conditions, la petite taille des asphaltènes et leur caractère hydrophobe donnent aux asphaltènes des propriétés de surfactant naturel [50]. Un maximum de stabilité de l'émulsion est observé pour $\frac{2}{3}$ d'asphaltènes et $\frac{1}{3}$ de solides de taille $\leq 500nm$ [50]. Ainsi Yarranton et al. [45] indiquent que, sous condition de concentration, les asphaltènes ont une fonction de surfactant et permettent de stabiliser une émulsion de l'eau dans un hydrocarbure qui en contient.

Autour de quel seuil, les particules solides se départagent entre "trop grandes" et nuisibles à la stabilité de l'émulsion, et "trop petites" et bénéfiques à la stabilité de l'émulsion? Sztukowski et Yarranton [50] donnent 500 nm, soit $0,5 \mu m$ comme seuil. Mais ce seuil peut dépendre de la taille des gouttelettes d'eau, non citée. On observe ces 2 classes de taille dans un pétrole brut (Fig. 1.21).

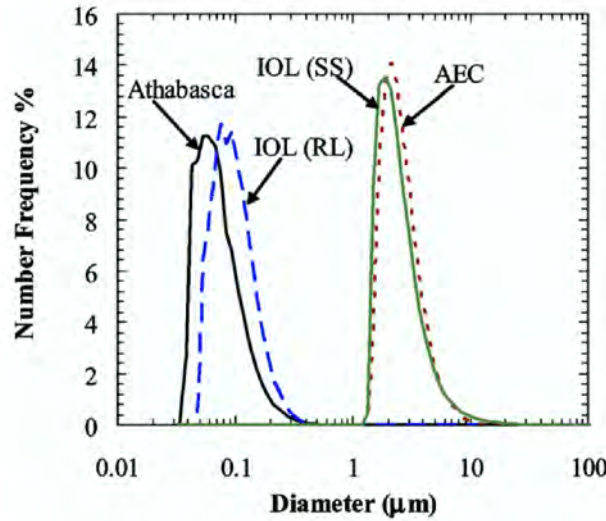


FIG. 1.21 – Distribution de taille des solides observée dans du pétrole brut. Deux classes de tailles y sont clairement différenciées [50].

1.2 Combustion d'un fioul lourd pur

Dans cette section, nous exposons les différents phénomènes physiques et chimiques des flammes de combustible liquide pur, sans émulsion. Nous les présenterons dans l'ordre chronologique, surtout par leur modélisation mais aussi par des mesures expérimentales : d'abord la pulvérisation pour la création d'un spray, puis l'évaporation des gouttelettes de combustible en phase gazeuse. Enfin des modèles de flammes de diffusion idéales non utilisés dans ce travail de thèse (D^2 -law et S -curve) sont présentés synthétiquement en annexe.

1.2.1 Création d'un spray par atomisation

Le terme "spray" désigne une quantité dénombrable de gouttelettes en mouvement dans l'air. Une fois constitué le spray de combustible, l'évaporation des gouttelettes rendra possible une réaction de combustion en phase gazeuse, sous forme de flammes de diffusion. Nous allons présenter l'atomisation effectuée par une pulvérisation mécanique, comme ce sera le cas dans la partie expérimentale de ce travail de thèse. Nous évoquerons également le phénomène de "break-up" parfois subi par les gouttelettes après l'injection.

La pulvérisation mécanique

Le procédé de *pulvérisation* consiste à faire subir au combustible un fractionnement sous forme de fines gouttelettes. La masse liquide est alors remplacée par un spray qui permet d'offrir une surface d'évaporation d'autant plus grande que le diamètre des gouttelettes obtenues est petit (cf. Tab. 1.9). Un apport d'énergie au liquide est donc nécessaire pour vaincre ses forces de cohésion, fonction en particulier de sa viscosité et de sa tension superficielle.

Suivant la forme de cette énergie, on distingue 3 modes de *pulvérisation* [41] :

- La **pulvérisation mécanique** (Fig. 1.22), la plus couramment utilisée quel que soit le fuel employé et la puissance désirée, car il est peu coûteux.
- La **pulvérisation par force centrifuge**, peu rencontrée en France.
- La **pulvérisation par fluide auxiliaire**, ce dernier étant de l'air ou de la vapeur d'eau.

Le Tab. 1.11 détaille la viscosité requise pour le combustible suivant ces modes de pulvérisation. Le fioul lourd est généralement chauffé (présence d'un thermostat) lors de l'injection, ce qui permet d'abaisser sa viscosité (cf. Fig. 1.5).

Mode de pulvérisation	Plage de viscosité requise ($mm^2.s^{-1}$)
Mécanique, emploi d'air à basse pression	15 à 20
Mécanique, avec assistance de vapeur	20 à 25
Brûleur à coupelle rotative	60 à 70

TAB. 1.11 – La viscosité requise pour différents modes de pulvérisation [41]

Du plus modeste (<500 kW) brûleur monobloc de fioul domestique au plus puissant (>1 MW) brûleur de fioul lourd, la *pulvérisation mécanique* est le procédé le plus répandu (Fig. 1.22). Le fioul est mis sous pression (environ 10 bar pour du fioul domestique, jusqu'à 40 bar pour des fiouls lourds) puis pénètre par des rainures à la périphérie d'une chambre de rotation pour sortir, par l'orifice central calibré du *gicleur*, animé d'une vitesse V_a à composante radiale V_r et tangentielle V_t , ce qui conduit à la formation d'un *cône de spray* d'angle α .

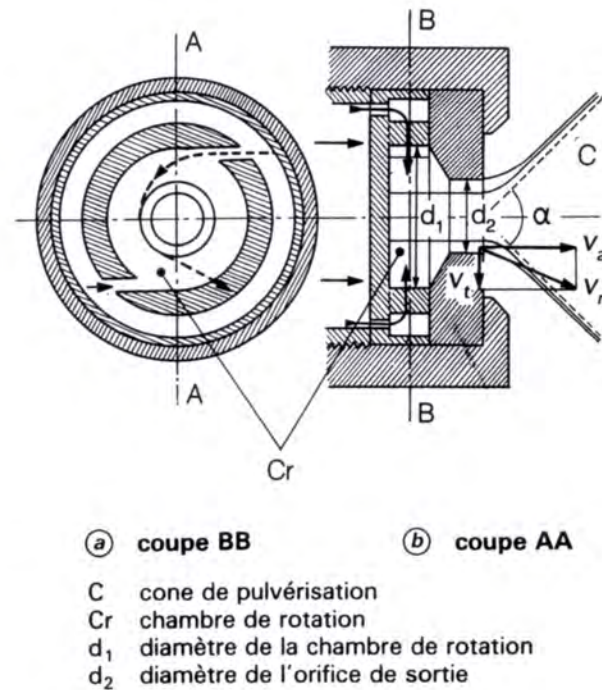


FIG. 1.22 – Principe de la pulvérisation mécanique [41]

Les brûleurs domestiques ou industriels peuvent comporter un certain nombre d'organes pour le combustible (filtres, moteurs, pompes de circulation ou de mise sous pression, réchauffeurs, gicleurs etc.) pour l'air (ventilateur, organes de réglage de débit) ainsi que des dispositifs d'allumage, de contrôle et de régulation [41]. Lorsque ces divers éléments sont réunis en un seul ensemble, le brûleur est dit *monobloc* (exemple Fig. 1.23).

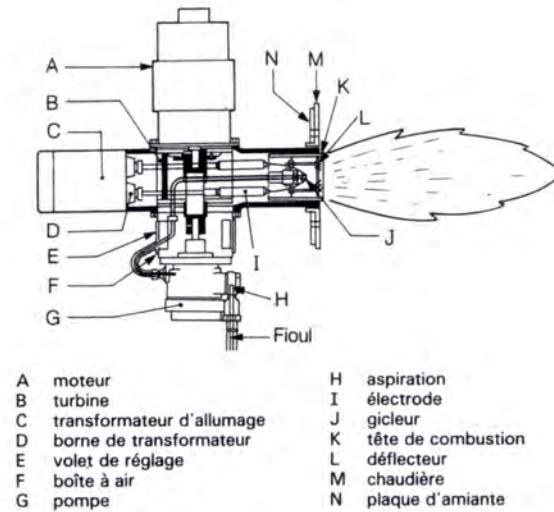


FIG. 1.23 – Exemple de brûleur monobloc utilisant la pulvérisation mécanique [41]

Sur les brûleurs industriels, la régulation de la puissance peut être obtenue de manière *rapide* ou *progressive*. Dans le premier cas, on utilise deux ou trois gicleurs simultanément et la puissance est régulée par le fonctionnement ou l'extinction d'un ou deux de ces gicleurs; dans le second, une partie du fioul est prélevée dans la chambre de rotation du pulvérisateur et retourne à la pompe par un circuit de retour équipé d'une vanne ou d'un régulateur (Fig. 1.24)

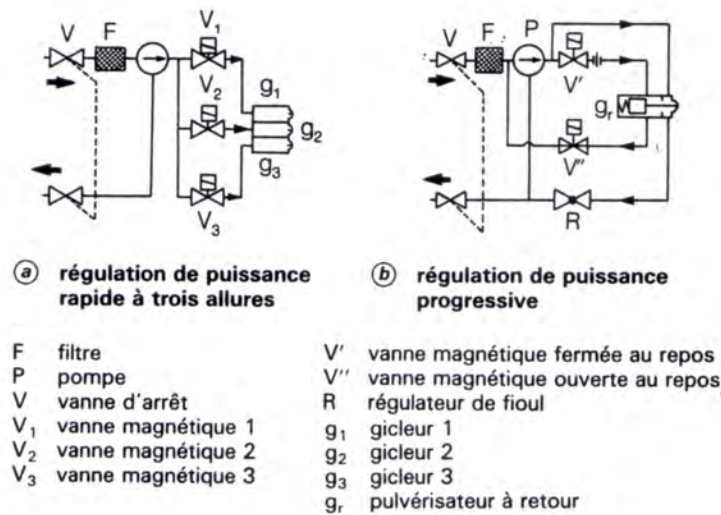


FIG. 1.24 – Exemple de régulations sur des brûleurs industriels [41]

Le Sauter Mean Diameter

Un spray est défini par une statistique de diamètre : soit N_i le nombre de gouttelettes comprises dans la gamme de diamètre dont le centre est δ_i .

Le *diamètre médian en volume* D_3 est le diamètre au-dessus et au-dessous duquel se trouve la moitié du volume de liquide présent dans le spray (Eq. 1.8).

$$D_3 = \left(\frac{\sum N_i \delta_i^3}{\sum N_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.8)$$

Le *diamètre médian en surface* D_2 est le diamètre au-dessus et au-dessous duquel se trouve la moitié de l'aire de l'interface liquide-gaz dans le spray (Eq. 1.9).

$$D_2 = \left(\frac{\sum N_i \delta_i^2}{\sum N_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

Le *Sauter Mean Diameter* (SMD) est défini comme le diamètre de la gouttelette ayant le même ratio volume/surface que l'ensemble du spray (Eq. 1.10). Un diamètre moyen (*Sauter mean diameter*) de 20 à 50 μm est typique de brûleurs d'installations industrielles [53].

$$SMD = \frac{(D_3)^3}{(D_2)^2} = \frac{\sum N_i \delta_i^3}{\sum N_i \delta_i^2} \quad (1.10)$$

L'influence de la température d'injection

Les propriétés géométriques du spray (SMD et angle) sont modifiées par la température à l'injection, comme signalé par Ballester [65] (Tab. 1.12) . L'auteur rappelle que bien entendu la pression également a une influence sur la vitesse d'injection des gouttelettes, ainsi que sur les propriétés géométriques du spray.

Température d'injection	100 ° C	120 ° C
Angle du cône de spray (Fig. 1.22)	31,3 °	51,2 °
Sauter Mean Diameter (Eq. 1.10)	83,2 μm	54,3 μm

TAB. 1.12 – L'effet de la température d'injection dans [65] (pression d'injection = 14 bar, débit de fioul 28 kg/h, injection de fioul lourd pur)

L'injection de combustible crée une première atomisation du spray, parfois les gouttelettes subissent encore une rupture (phénomène de *break-up*) causée par l'action des forces aérodynamiques surpassant leur cohésion, fondée sur leur tension superficielle. Sirignano [4] rappelle que le nombre adimensionnel de Weber est fondamental dans l'étude des phénomènes d'atomisation et de *break-up*. Le **nombre de Weber** We_d (Eq. 1.11) s'exprime comme le ratio de l'énergie cinétique du gaz environnant, et de la tension superficielle γ à la surface de la gouttelette.

$$We_d = \frac{\rho_G U_G^2 D_d}{\gamma_d} \quad (1.11)$$

Plus le nombre de Weber est important, plus grandes seront les forces de pression extérieures du flux de gaz par rapport aux forces de cohésion internes de la gouttelette [66]. Certaines déformations géométriques de la gouttelette, représentées Fig. 1.25 sont moins susceptibles de se produire dans le cas d'hydrocarbures lourds, plus denses et visqueux que le gasoil. Lerner et Sirignano [67] considèrent qu'il est raisonnable de considérer une gouttelette d'hydrocarbure lourd de $400\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, animée d'une vitesse de plusieurs dizaines de m.s^{-1} relativement à la phase gazeuse environnante, comme toujours sphérique.

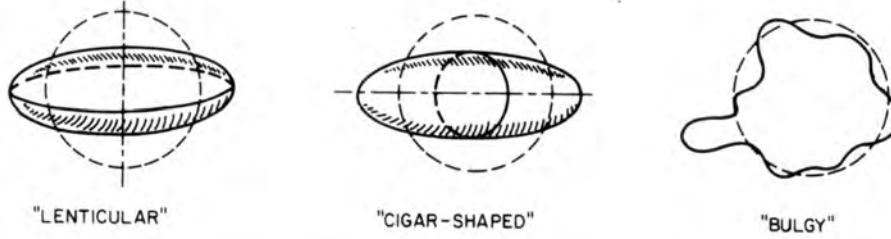


FIG. 1.25 – Déformations de gouttelettes de combustibles peu visqueux [66]

On considère un *break-up* systématique quand la force de traînée aérodynamique égale celle de la tension superficielle (Eq. 1.12) [66].

$$C_d \frac{\pi D_d^2}{4} \frac{1}{2} \rho_G U^2 = \pi D_d \sigma \quad (1.12)$$

Avec l'Eq. 1.12 et des observations empiriques, on obtient une condition de nombre de Weber critique We_c (Eq. 1.13, Tab. 1.13). Ce nombre de Weber critique devient ainsi une condition de *break-up*.

$$We_c = \frac{8}{C_d} \quad (1.13)$$

Auteur	Conditions	We_c
Hinze [68]	Liquides peu visqueux exposés soudainement à un flux d'air à grande vitesse (\simeq injection en chaudière)	13
Lane [69]		10,6
Haas [70]	Gouttelette de mercure	10,3
Hanson <i>et al.</i> [71]	Eau, alcool et huile de silicone peu visqueuse	$7,2 \leq We_c \leq 16,8$ moyenne vers 13

TAB. 1.13 – Nombres de Weber critiques

Comme le diamètre de la gouttelette D_d et la vitesse relative U diminuent tout au long du parcours de la gouttelette, le nombre de Weber (Eq. 1.11) ne peut que diminuer après l'injection. Le phénomène de *break-up* ne peut donc se produire que dans le prolongement immédiat de l'injection.

Enfin, signalons que Lane [69] propose un critère de vitesse critique U_c valable à pression

atmosphérique et pour des liquides à tension superficielle comprise entre 0,028 et 0,475 $kg.s^{-2}$ (Eq. 1.14)

$$U_c \simeq \left(\frac{\gamma}{D_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

1.2.2 L'évaporation des gouttelettes de combustible

L'évaporation des gouttelettes est exposée, notamment par sa durée caractéristique ainsi que par la mesure expérimentale de constantes d'évaporation pour différents combustibles. Les hypothèses de vapeur saturée au-dessus de leur surface et de phase gazeuse quasi-stationnaire sont présentées, permettant d'accéder à la modélisation de l'évaporation (utilisée dans ce travail de thèse).

Durée caractéristique d'évaporation

On considère la **durée de vie de la gouttelette liquide** τ_d , c'est-à-dire la durée totale d'évaporation de la gouttelette.

On part des hypothèses suivantes, notamment un transfert thermique exclusivement convectif à la surface de la gouttelette: le coefficient de convection α est issu de la corrélation de Ranz et Marshall ($Nu = 2 + 0,6 \times Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}}$), est considéré comme constant sur la durée de vie de la gouttelette (valeur moyenne au cours du temps) .

$$\begin{cases} dm_{fuel} &= -4\pi r^2 \rho dr = \frac{dQ}{L_{CH}} \\ dQ &= 4\pi r^2 \alpha (T_G - T_S) \times dt \end{cases} \quad (1.15)$$

On exprime dt (Eq. 1.16):

$$dt = \frac{dQ}{4\pi r^2 \alpha (T_G - T_S)} = \frac{-\rho L \times dr}{\alpha (T_G - T_S)} \quad (1.16)$$

Le temps total d'évaporation τ_d est donc le suivant (Eq. 1.17):

$$\tau_d = - \int_{R_{t=0}}^0 \frac{\rho L}{\alpha} \times \frac{dr}{(T_G - T_S)} = \frac{\rho_d L}{n \lambda_G (T_G - T_d)} \frac{D_0^2}{4} \quad (1.17)$$

La durée de vie de la gouttelette est ainsi directement proportionnelle au carré de son diamètre initial. Dryer [35] rappelle que, dans la plupart des études expérimentales sur le temps total d'évaporation des gouttelettes liquides, cette proportionnalité peut effectivement être dégagée comme une règle générale. Par ailleurs, de nombreux auteurs [6, 20, 33, 72, 73, 74] donnent des résultats d'évaporation, non pas avec la décroissance du rayon mais avec la décroissance du *carré* du diamètre. Si celui-ci décroît de façon linéaire, alors la pente de cette décroissance donne une indication claire et physiquement parlante de la vitesse à laquelle s'évapore une gouttelette de combustible. Ainsi Wang et Chen [20] utilisent une constante de décroissance du carré du diamètre.

Une décroissance du rayon de la gouttelette liquide est alors exprimée avec une **constante d'évaporation** $\chi[mm^2.s^{-1}]$. La prochaine partie (§.1.2.2) est spécialement consacrée à cette constante, dont l'ordre de grandeur pour un fioul lourd est généralement compris entre 0,1 et 1,5 $mm^2.s^{-1}$ selon les conditions de température ambiante [75].

Law [2] expose une seconde façon de démontrer ce résultat. En partant de l'hypothèse selon laquelle les phénomènes de diffusion en phase gazeuse sont plus rapides que la décroissance du rayon de la gouttelette, il postule que le débit massique consommé à la flamme \dot{m}_f est constant quel que soit le rayon entre la surface de la gouttelette et la flamme de diffusion. D'où (Eq. 1.18):

$$\dot{m}_f = -\frac{d}{dt} \left(\rho_f \frac{1}{6} \pi D_d^3 \right) \Rightarrow \frac{d(D_d^2)}{dt} = cte \quad (1.18)$$

Mesures de la constante d'évaporation χ

Les constantes d'évaporation $\chi[mm^2.s^{-1}]$ ont des valeurs différentes suivant le combustible. Sirignano [4] rappelle que l'utilisation de combustibles comme le fioul lourd, supposés s'évaporer plus lentement que d'autres combustibles, oblige à considérer l'évaporation comme un facteur limitant (*rate-controlling factor*) vis-à-vis de la combustion.

Les campagnes expérimentales de Faeth et Lazar mentionnées par Williams [7] (Fig. 1.26) montrent cette décroissance du carré du diamètre de la gouttelette, linéaire au cours du temps. Le fioul lourd pur peut être modélisé par du *n*-hexadécane.

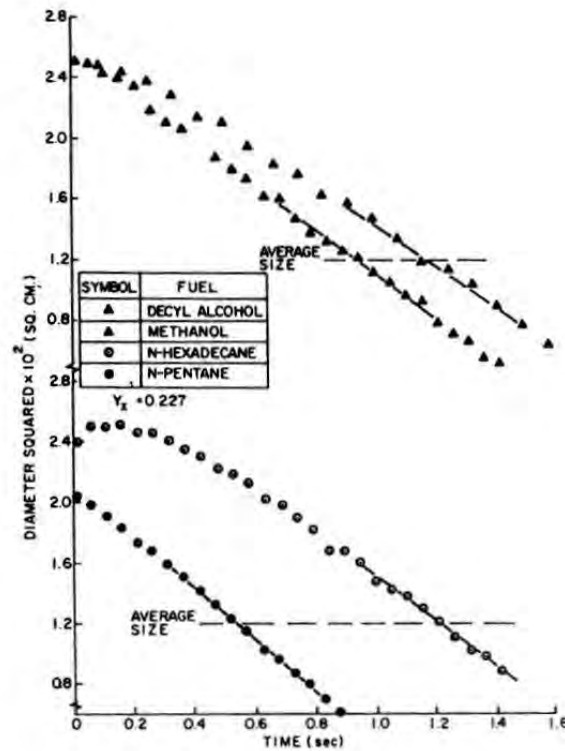


FIG. 1.26 – Mesures de Faeth et Lazar mentionnées par Williams [7]

Divers auteurs exposent des mesures de constantes d'évaporation χ (Tab. 1.14). La Fig. 1.27 [75] présente l'allure de χ en fonction de la température et de la pression.

Référence	valeur de χ ($mm^2.s^{-1}$)	Th./Exp.	Conditions
Dodge et Moses [75]	$0,5 \leq \chi \leq 1,5$ à 1500 K (cf. Fig. 1.27)	Th.	Gouttelettes de n-hexadécane, n-dodécane, n-heptane pures, $\phi \leq 100 \mu m$, entre 400 et 2000 K, de 1 à 10 bar
Wang et al. [76]	$\chi \simeq 0,6$	Exp.	$\phi \leq 400 \mu m$, mélange hydrocarbures C_7/C_{16} , $\simeq 1500K$
Birchley et al. [16]	$\chi \simeq 0,25$	Th.	$\phi \leq 500 \mu m$, $D_\infty = 22 mm^2.s^{-1}$, $T_\infty \leq 1000 K$, eau coalescée au centre de l'émulsion
Law et al. [33]	$0,5 \leq \chi \leq 1$ entre 0 et 30% d'eau	Exp.	$\phi \leq 1000 \mu m$, $\phi_{int} \simeq 1 \mu m$, flamme de diffusion ($T_\infty \simeq 2000 K$), émulsion de l'eau dans l'octane
Sazhin et al. [77]	$\chi = 0,14$	Exp. vs. Th	$\phi = 72 \mu m$, tétradécane pur, 673 K, pression atmosphérique

TAB. 1.14 – Ordres de grandeur pour la vaporisation d'une gouttelette de combustible

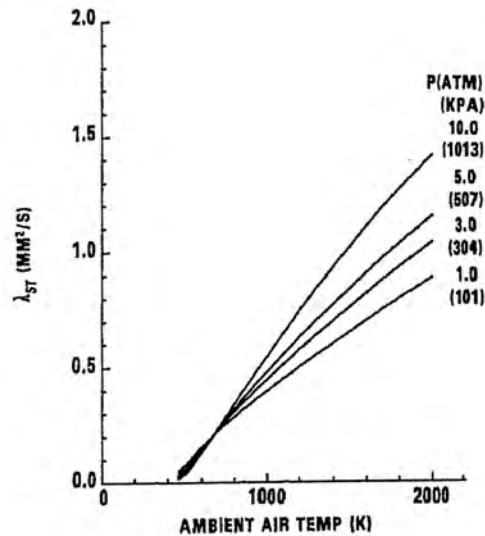


FIG. 1.27 – Constante d'évaporation en environnement statique pour une gouttelette de n-hexadécane [75]

Williams [7] réalise un important travail de compilation bibliographique de mesures de χ pour différents combustibles, sous différentes conditions. Ces mesures ont été effectuées sur une gouttelette en combustion (flamme de diffusion, cf. partie ci-après), à pression atmosphérique. Le Tab. 1.15 résume quelques-unes de ces mesures, où le fioul lourd occupe la borne supérieure des constantes d'évaporation pour les *n*-alkanes (par exemple, *n*-hexadécane).

Combustible	$\chi[mm^2.s^{-1}]$		
<i>n</i> -alkanes	$0,8 \leq \chi \leq 1,2$	isopentane	1,12
cyclohexane	0,91	ethyl-benzène	0,86
n-butyl benzène	0,86	1-butanol	0,72
acétone	1,06	toluène	0,66
kérosène	$0,9 \leq \chi \leq 1$	diesel	$0,79 \leq \chi \leq 1$
		alcool éthylique	$0,7 \leq \chi \leq 0,96$

TAB. 1.15 – Mesures de χ pour des gouttelettes de divers combustibles (avec flammes de diffusion) à pression atmosphérique [7]

La vapeur de fioul saturée à la surface, dans une phase gazeuse quasi-stationnaire

Ces hypothèses sont à la base des modèles d'évaporation des gouttelettes utilisés dans ce travail de thèse. Nous évoquerons également le transfert thermique instationnaire dans la gouttelette, justifiant l'existence d'une distribution radiale de température à l'intérieur de celle-ci.

Law [2] considère que, la chaleur apportée à la surface de la gouttelette étant en majorité utilisée pour le changement d'état, une concentration élevée en vapeur est alors créée dans une région proche de la surface, si élevée qu'on la considère comme saturée. Cette hypothèse est justifiée par la comparaison suivante : le processus de changement d'état à la surface de la gouttelette (et non la décroissance du rayon de celle-ci) est plus rapide que la diffusion massique en phase gazeuse. Sazhin [78] adopte aussi l'hypothèse selon laquelle la vapeur de fioul dans le voisinage immédiat de la surface de la gouttelette est toujours à pression de saturation.

La Fig. 1.28 expose également l'hypothèse de phase gazeuse quasi-stationnaire : en effet, la décroissance du rayon de la gouttelette est quant à elle plus lente que la diffusion en phase gazeuse, menant à l'hypothèse d'une phase gazeuse quasi-stationnaire (*quasi-steady*), c'est-à-dire avec des conditions aux limites variant sur une échelle de temps bien supérieure à celle des phénomènes qui s'y produisent (Eq. 1.19).

$$\tau_L \ll \tau_G \ll \tau_D \quad \text{durées caractéristiques :} \quad \begin{cases} \tau_L : \text{processus de changement d'état} \\ \tau_G : \text{diffusions massique et thermique en phase gazeuse} \\ \tau_D : \text{régression du rayon de la gouttelette} \end{cases} \quad (1.19)$$

Law [2] compare directement diffusivité thermique et massique avec régression du *diamètre* de la gouttelette. Le Tab. 1.16 donne des exemples de valeurs justifiant l'hypothèse d'une phase gazeuse où matière et chaleur diffusent plus vite que ne régresse la surface de la gouttelette. En inversant les valeurs pour obtenir des durées en $s.cm^{-2}$, on constate que la régression du diamètre s'effectue sur un temps plus long (de 2 ordres de grandeur) que la diffusion en phase gazeuse. On constate également que la diffusion de masse est légèrement plus lente que la diffusion thermique, pour la combustion en phase gazeuse c'est donc elle qui sera limitante (cette hypothèse est reprise dans la D^2 -law exposée § B.2).

Pour accompagner cette hypothèse de phase gazeuse quasi-stationnaire, la durée caractéristique des changements en phase gazeuse (Eq. 1.20) est comprise comme le temps de résidence du fluide dans le voisinage de la gouttelette δ_G (Eq. 1.20) [79].

$$\delta_G = \bigcirc \left(\frac{D_d}{u_\infty} \right) \quad (1.20)$$

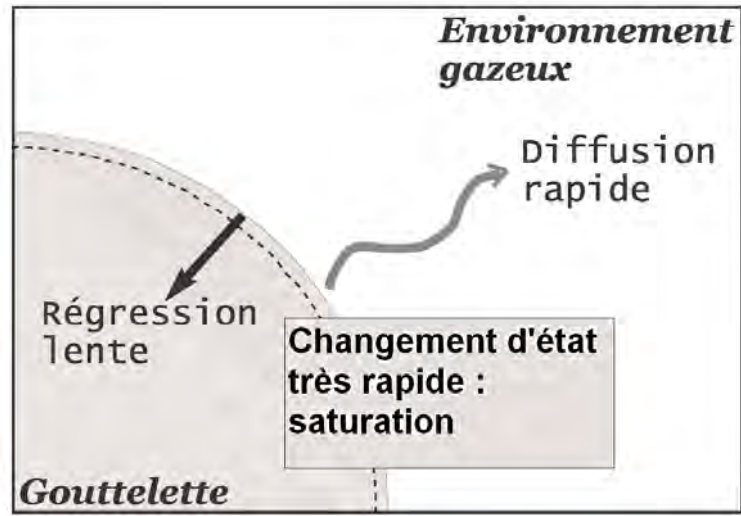


FIG. 1.28 – Saturation au-dessus de la surface et phase gazeuse quasi-stationnaire

Grandeurs à P_{atm}	$T_G = 1000K$	$T_G = 2000K$
Diffusivité de masse k_G ($cm^2.s^{-1}$) (hydrocarbure dans air)	0,43	1,23
Diffusivité thermique $\frac{\lambda}{\rho C_p}$ ($cm^2.s^{-1}$)	1,4	4,5
Constante d'évaporation χ [75] ($cm^2.s^{-1}$) gouttelette d'hexadécane en environnement statique	4.10^{-3}	$7,5.10^{-3}$

TAB. 1.16 – L'hypothèse de phase gazeuse quasi-stationnaire

Chiu [80] explique que cette hypothèse de phase gazeuse quasi-stationnaire peut être nuancée par l'accumulation de vapeurs de fioul, le changement de composition d'une gouttelette (évaporation préférentielle d'un mélange de combustibles), la convection et la cinétique chimique de combustion.

Dans son principe, l'hypothèse de phase gazeuse quasi-stationnaire vis-à-vis de la gouttelette est le contraire d'un transfert thermique instationnaire à l'intérieur de la gouttelette. Ce transfert thermique instationnaire est justifié par une durée totale d'évaporation plus courte que la durée caractéristique de diffusion thermique. Le temps caractéristique de la diffusion thermique est, en l'absence de circulation interne à la gouttelette liquide (Eq. 1.21 [79]) :

$$\tau_{diff} = \frac{\rho_d C_p R_d^2}{\lambda_d} \quad (1.21)$$

La comparaison du temps caractéristique de la diffusion thermique τ_{diff} de l'Eq. 1.21 avec la durée de vie de la gouttelette τ_d (notamment issues du Tab. 1.15) pour différents hydrocarbures amène à la relation Eq. 1.22. Une distribution radiale de température est donc justifiée dans les gouttelettes de combustible considérées, où seule la périphérie a le temps de s'échauffer de façon significative.

$$\tau_d \simeq 0,1 \times \tau_{diff} \quad (1.22)$$

Le Tab. 1.17 résume les hypothèses fondées sur ces comparaisons de temps et de longueurs caractéristiques :

Hypothèse	Signification
Saturation au-dessus de la surface	Changement d'état (et non régression du rayon) à la surface plus rapide que la diffusion des vapeurs de combustible
Phase gazeuse quasi-stationnaire	Rayon de la gouttelette régressant plus lentement que ne se propagent la masse et la chaleur en phase gazeuse (dans la phase gazeuse, la condition à la limite reste alors sous une forme simple)
↕ Hypothèses inverses dans leur principe ↕	
Transfert thermique <i>instationnaire</i> dans la gouttelette liquide	Durée de vie de la gouttelette plus courte que la durée caractéristique de la diffusion thermique dans le combustible liquide (seule la périphérie dispose du temps nécessaire à un échauffement significatif)

TAB. 1.17 – *Les hypothèses dans l'évaporation des gouttelettes de combustibles*

Modélisation de l'évaporation instationnaire des gouttelettes

Nous allons présenter d'abord les conditions de film à la surface des gouttelettes de combustible, notamment avec la règle des tiers; puis deux modélisations différentes de l'évaporation instationnaire des gouttelettes de combustibles, avec le choix entre ces deux modèles qui est effectué pour la suite de cette étude.

Phénomènes à la surface

Le **nombre de Spalding** (Eq. 1.23 [81]) exprime le transfert de masse (B_m) ou de chaleur (B_T) à la surface de la gouttelette pendant la combustion. Il est fonction des fractions massiques Y . $Cp_{fuel,G}$ concerne les vapeurs de fuel considérées en moyenne dans le voisinage de la surface. Le nombre de Spalding peut être compris comme le rapport entre la "force motrice" de l'évaporation et la "résistance" à l'évaporation [2]. Q_d représente la chaleur apportée à la gouttelette liquide par l'environnement gazeux.

$$\begin{cases} B_m = \frac{Y_{fuel,s} - Y_{fuel,\infty}}{1 - Y_{fuel,s}} \\ B_T = \frac{Cp_{fuel,G}(T_\infty - T_s)}{L_{fuel,s} + \frac{Q_d}{m}} \end{cases} \quad (1.23)$$

Les corrélations utilisées ci-après permettent de modéliser les phénomènes à la surface de la gouttelette. Elles permettent de prendre en compte des propriétés thermo-physiques de la phase gazeuse (ρ_G , Cp_G , μ_G , etc.) qui sont fonctions de la température, et de la concentration en vapeur de fioul et d'eau dans ce travail de thèse (*modèle de "couches de sphères"*). Habituellement, on calcule ces propriétés à température de film T_{film} (Eq. 1.24):

$$T_{film} = \frac{T_s + T_\infty}{2} \quad (1.24)$$

Dans le cas d'une gouttelette sphérique, la règle de Sparrow dite "règle des tiers" [82, 83], utilisée par Lebouché *et al.* [73], propose une température de film pondérée aux $\frac{2}{3}$ vers la température du liquide (Eq. 1.25), de même pour la concentration en vapeur de fioul Y (Eq. 1.26). Sirignano [81] utilise également, tant pour la fraction en vapeur de combustible que pour la température de film, cette "règle des tiers" recommandée par Yuen et Chen [84].

$$T_{film} = \frac{2 \times T_s + T_\infty}{3} \quad (1.25)$$

$$Y_{film} = \frac{2 \times Y_s + Y_\infty}{3} \quad (1.26)$$

Transfert thermique

Pour le transfert thermique convectif, la corrélation de Ranz et Marshall (Eq. 2.8, [85]) est utilisée. Elle prend en compte la vitesse relative de l'écoulement gazeux autour de la gouttelette, à travers le nombre de Reynolds de la gouttelette Re_d développé entre parenthèses Eq. 1.27. Cette corrélation a été conçue pour des nombres de Reynolds Re_d de l'ordre de 100 [85].

$$Nu = \frac{hr}{\lambda_G} = 1 + 0,3 \times \left(\frac{UD_d}{\mu_G} \right)^{\frac{1}{2}} Pr_d^{13} \quad (1.27)$$

Vaporisation : diffusion et transport convectif

Pour la vaporisation à la surface d'une gouttelette, deux formulations différentes ont été rencontrées dans la littérature, bien qu'utilisant la même hypothèse : la vapeur de combustible saturée au-dessus de la surface de la gouttelette. La première méthode est fondée sur la corrélation de Nusselt : elle a l'avantage de prendre en compte la vitesse relative de la phase gazeuse autour de la gouttelette. Cette corrélation donne un coefficient de diffusion $K[m.s^{-1}]$ à appliquer au-dessus de la surface sphérique de la gouttelette, à la différence de $k_G[m^2.s^{-1}]$ qui s'applique dans un volume d'air.

Ranz et Marshall [85] ont défini cette corrélation dans le même article que celui exposant leur corrélation pour le transfert thermique convectif Eq. 2.8. Ces deux corrélations ont été conçues et validées expérimentalement pour des gouttelettes sphériques. La corrélation Eq. 1.28 a été conçue à l'origine pour des nombres de Nusselt inférieurs à 10 [85].

$$\frac{Kr_d}{k_G} = 1 + 0,3 \times \left(\frac{UD_d}{\mu_G} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G k_G} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.28)$$

Le coefficient K résultant de cette corrélation s'applique à la surface d'une gouttelette (Eq. 1.29) pour donner la quantité de fíoul qui s'évapore de la surface de celle-ci (dm_{fioul}).

$$dm_{fioul} = M_{fioul} K \left(\frac{P_{sat}(T_s)}{RT_s} - Y_\infty \frac{P_G}{RT_G} \right) 4\pi R_d^2 \longrightarrow [kg.s^{-1}] \quad (1.29)$$

Pour l'évaporation instationnaire des gouttelettes, une seconde méthode est rencontrée dans la littérature. Elle consiste à résoudre l'équation de diffusion sphérique (Eq. 1.30) entre la surface de la gouttelette et une distance infinie.

$$\dot{m}Y_f - 4\pi\rho_G D_G r^2 \frac{dY_f}{dr} = \dot{m} \quad (1.30)$$

Cette équation de diffusion sphérique (Eq. 1.30) prend la forme d'une équation différentielle (Eq. 1.31):

$$\frac{dY_f}{dr} = -\frac{\dot{m}}{4\pi r^2 \rho_G D_G} (1 - Y_f) \quad (1.31)$$

Cette équation différentielle est résolue (Eq. 1.32) en faisant appel aux conditions aux limites à la surface de la gouttelette et à l'infini.

$$1 - Y_f = A \times \exp -\frac{\dot{m}}{4\pi r^2 \rho_G D_G} \begin{cases} r = +\infty & : 1 - Y_{f,\infty} = A \\ r = r_s & : 1 - Y_{f,s} = A \times \exp -\frac{\dot{m}}{4\pi r_s^2 \rho_G D_G} \end{cases} \quad (1.32)$$

$$\frac{\dot{m}}{4\pi R_s \rho_G D_G} = \ln(1 + B_m) = \ln \left(1 + \frac{Y_{f,s} - Y_{f,\infty}}{1 - Y_{f,s}} \right) \quad (1.33)$$

Sirignano [4] rappelle que, dans une situation où le transport devient prépondérant sur la simple diffusion moléculaire, cette formulation proportionnelle à $\ln(1 + B_m)$ devient inadéquate, comme démontré par d'autres développements théoriques [79, 86, 87, 88]. La prise en compte de la vitesse relative de l'écoulement gazeux autour de la gouttelette, ainsi que l'adéquation de ces corrélations avec une gouttelette sphérique nous ont convaincus de choisir la première méthode pour modéliser l'évaporation instationnaire des gouttelettes dans ce travail de thèse.

La modélisation de l'évaporation des gouttelettes, telle qu'elle est présentée dans la littérature, résulte généralement dans une évolution du rayon sous forme d'une *fonction concave du temps* [4, 78, 89]. La Fig. 1.29 en est un exemple.

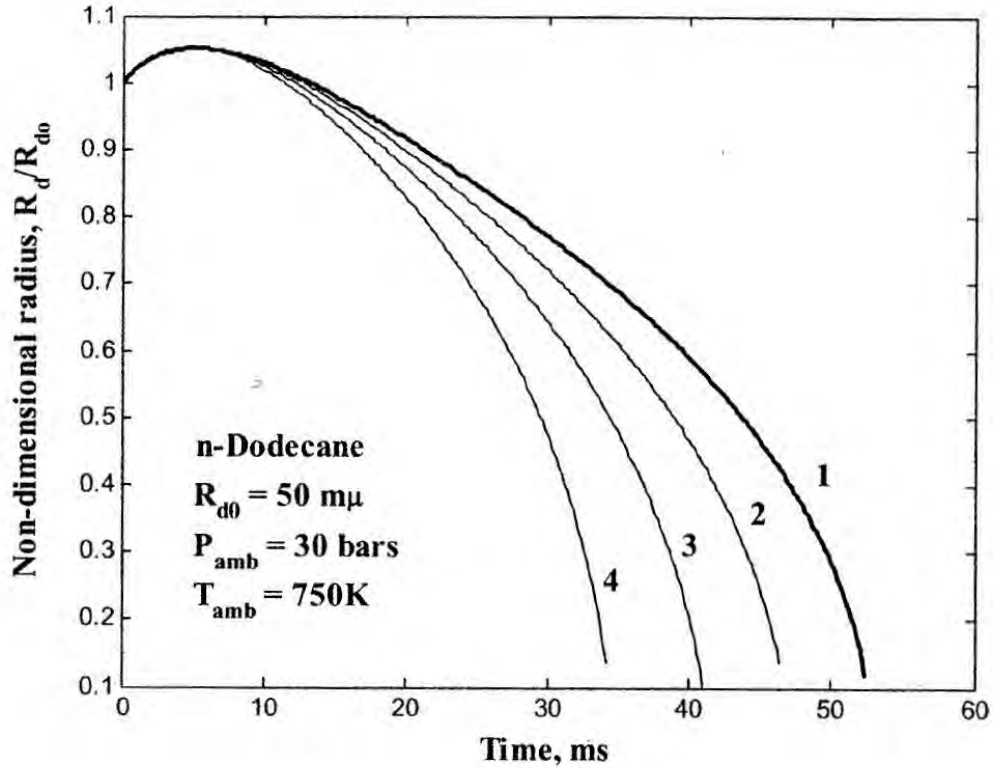


FIG. 1.29 – *Evaporation d'une gouttelette de combustible liquide [89] (dodécane $C_{12}H_{26}$) - diamètre initial: $50 \mu\text{m}$, température initiale: 300 K , température ambiante: 750 K , pression ambiante: 30 bar et vitesse relative de la phase gazeuse environnante: 15 m/s - les courbes 2 à 4 représentent l'évolution du rayon avec des températures ambiantes croissantes, de 1000 à 1500 K , la courbe 1 est un cas de référence*

1.2.3 Flammes de diffusion

Dans cette section nous allons présenter des modèles de flammes de diffusion idéales, afin d'approfondir cet aspect incontournable de la combustion diphasique. D'abord une description phénoménologique des flammes de diffusion est proposée. Ensuite, en annexe B les trois hypothèses que sont la symétrie sphérique, la durée caractéristique des réactions de combustion et le phénomène de "flame sheet" sont exposées. Sur la base de ces hypothèses, nous présenterons deux modèles de flammes de diffusion idéales : les modélisations connues sous le nom de " D^2 -law" et "S-curve".

Description phénoménologique

Soit une gouttelette de combustible liquide pur, placée dans une phase gazeuse à haute température. Elle reçoit un transfert thermique, le combustible liquide s'évapore, puis les vapeurs d'hydrocarbure réagissent avec l'oxygène de l'air dans une *zone de réaction* autour de la gouttelette. On appelle **flamme de diffusion** cette zone où réagit le combustible vaporisé avec l'air comburant (Fig. 1.30).

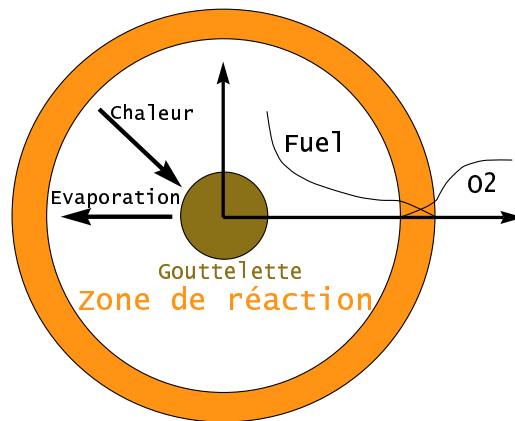


FIG. 1.30 – Une flamme de diffusion autour d'une gouttelette de combustible liquide [1]

La Fig. 1.30 résume ainsi l'essentiel d'une flamme de diffusion. Les gradients de concentration d'hydrocarbure (vapeur) et d'oxygène qui à la fois permettent et résultent de ces diffusions y sont également représentés.

La température de la gouttelette liquide, en particulier de sa surface, est strictement inférieure à celle de l'environnement. Il s'ensuit un transfert thermique, de la phase gazeuse vers la gouttelette liquide. Deux phénomènes vont être alimentés par cet apport de chaleur :

- Le réchauffement de la gouttelette liquide
- Le changement d'état (chaleur latente de vaporisation) à la surface de la gouttelette

Il est couramment admis (notamment par Law [2]) que le changement d'état attire à lui la majorité de la chaleur apportée à la gouttelette, du moins après une certaine période de réchauffement. Le transfert de chaleur dans la gouttelette se fait par conduction, la part de convection (liée à un mouvement interne du liquide) étant négligeable dans le cas de fiouls très visqueux par

rapport au gasoil [17, 90]. Il reste à déterminer comment le transfert thermique est influencé par la présence de vapeurs d'hydrocarbures au-dessus de la surface.

Nous avons exposé précédemment la modélisation de **l'évaporation**. Ce changement d'état à la surface, puis la diffusion et le transport des vapeurs de combustible vers la flamme a fait l'objet d'études tant théoriques qu'expérimentales [3, 7, 86, 91, 92]. En outre, Sirignano [4] rappelle que plus le combustible est lourd et visqueux, plus cette vaporisation apparaît comme un facteur limitant dénommé *rate-controlling* vis-à-vis de la cinétique.

Dans la zone de réaction, les phénomènes chimiques de combustion interagissent avec ceux de transport des différentes espèces, et de transfert thermique car les vitesses de réaction sont sensibles à la température. Le combustible vient de l'intérieur de la flamme, l'air oxydant étant apporté de l'extérieur. L'épaisseur de cette zone de réaction, comme nous le verrons, est sujette à hypothèses.

L'énoncé de quelques phénomènes semble simple, mais leur mise en équations soulève de nombreuses questions. Les systèmes d'équations entre ces phénomènes souvent couplés peuvent générer des modèles d'une grande complexité, dont les solutions doivent bénéficier de validation par des techniques de mesure non intrusive à très petite échelle, de temps comme d'espace.

Généralement, les modèles de combustion en spray s'attachent à décrire un écoulement turbulent d'air, incluant la présence de gouttelettes liquides, de réactions chimiques de combustion, de transfert thermique et de transport des espèces gazeuses. Le couplage de nombreux phénomènes physiques et chimiques, déjà évident pour une flamme de diffusion autour d'une gouttelette seule, se voit multiplié dans une phase gazeuse contenant de très nombreuses gouttelettes et constituant une flamme. Westbrook [93] explique que la modélisation de la cinétique chimique a accompli un formidable bond en avant, du jour où des phénomènes s'écoulant sur des durées, parfois aussi sur des distances significativement différentes (désignés par l'expression *stiff*) ont pu voir leurs équations résolues ensemble par des méthodes numériques. Il rappelle également [93] que le modèle de turbulence $k-\epsilon$ a été le plus largement utilisé dans les simulations informatiques de combustion, tous combustibles confondus.

Chiu [80] rappelle que des années 1950 aux années 1970, on s'attacha surtout à comprendre le comportement individuel des gouttelettes de combustible. Un exemple de cela est l'étude sous micro-gravité de gouttelettes en combustion (flammes de diffusion) de Kumagai *et al.* [94]. Cette période a vu aboutir des modélisations complètes comme la D^2 -law ou la S -curve (cf. § B.2) qui proposent une prise en compte globale des flammes de diffusion. Par la suite, les travaux théoriques de modélisation ont considéré le spray en combustion et l'influence qu'ont sur lui certains phénomènes étudiés séparément : circulation interne à la gouttelette, ignition/extinction de la flamme de diffusion, évaporation, rayonnement thermique, effets de la turbulence etc.

Une tendance actuelle, rencontrée dans des articles récents par des auteurs comme Sirignano [3] ou Chiu [80], consiste à revenir à une vision globale du spray et à le traiter comme une population statistique de gouttelettes. Ceci est résumé dans l'expression *meso-scale treatment*, c'est-à-dire calcul des phénomènes à une échelle moyenne entre la gouttelette individuelle et le spray tout entier. Dans cette démarche, l'écartement statistique entre deux gouttelettes voisines dans le spray devient une variable importante. On détermine alors les propriétés de la flamme en fonction de cette variable.

1.3 La combustion des émulsions de l'eau dans le fioul

Dans cette section, nous allons décrire la spécificité de la combustion des gouttelettes d'émulsion de l'eau dans le fioul, dans un ordre phénoménologique, mais surtout à travers le phénomène de micro explosion. Parce qu'elle est antérieure à la micro explosion, l'évaporation des gouttelettes d'émulsion est d'abord exposée avec l'hypothèse de "steady depletion". La micro explosion se voit introduite avec sa phénoménologie d'ensemble. Puis l'état métastable des gouttelettes d'eau internes, rompu lors de leur vaporisation par nucléation homogène ou hétérogène est abordé, principalement sous l'angle théorique. Enfin l'observation expérimentale macroscopique du phénomène de micro explosion est décrite, pour des gouttelettes individuelles ou par moyens de mesure optique dans des sprays. Enfin les effets chimiques de la présence d'eau dans la flamme et la micro explosion d'un mélange d'hydrocarbures ("disruptive burning") sont évoqués respectivement dans cette partie et en annexe F.

1.3.1 L'évaporation d'une gouttelette d'émulsion, avant sa micro explosion

Par rapport au fioul pur, avec une émulsion le problème de l'évaporation d'une gouttelette de combustible devient plus complexe : en effet, on a deux liquides en phases séparées qui sont amenés à la surface de la gouttelette. Il a été vérifié expérimentalement [33] que la pression de vapeur à l'équilibre d'une émulsion de l'eau dans le fioul est la somme de leurs pressions de vapeur en phase pure, considérées indépendamment. On sait que les gouttelettes internes d'eau ne diffusent pas dans le fioul [33], quant à leur mouvement brownien, il serait trop lent pour être perceptible dans des expériences de combustion en spray [33].

D'emblée, Law *et al.* [33], dans un article repris par d'autres auteurs [75], considèrent deux hypothèses antagonistes (cf. Tab. D.1) :

- La présence de gouttelettes d'eau est assurée à chaque instant à la surface grâce à une convection intense dans le fioul, dans la limite de la fraction initiale d'eau (hypothèse dénommée *Distillation limit*). Dans ce cas, la vaporisation de l'eau ou du fioul n'est pas limitée par leur accès à la surface, car la gouttelette d'émulsion subit des mouvements intenses de transport convectif interne. Eau et fioul s'évaporent donc indépendamment de leur fraction initiale liquide, comme si chacun était l'unique constituant de la gouttelette. En conséquence, la température de toute l'émulsion est limitée par le point d'ébullition (*boiling point*) de l'eau et la micro explosion est tout à fait impossible. En outre, le transport des gouttelettes internes d'eau par convection dans le fioul pour les amener à la surface est peu probable avec un fioul de viscosité importante par rapport au gasoil [17, 90] (cf. §.1.2.3).
- Il n'y a aucune possibilité pour une gouttelette d'eau de se mouvoir vers la surface de l'émulsion (hypothèse dénommée *Frozen limit*). Dans ce cas, une gouttelette d'eau devra attendre que cette surface ait régressé jusqu'au rayon où elle est située pour s'évaporer. Cette hypothèse est appropriée au fioul d'une viscosité importante et se subdivise en deux hypothèses : *Frozen - accumulation* et *Frozen - steady depletion*.

Frozen - accumulation : On considère la vaporisation à l'équilibre des deux composants, eau et fioul. L'eau, composant au point d'ébullition le plus bas se vaporise plus rapidement que le fioul, mais il n'y a pas de circulation de liquide dans la gouttelette. Par conséquent, une *coquille* de fioul pur se forme à la surface de la gouttelette. Cette hypothèse est surtout adaptée aux émulsions

du fioul dans l'eau, mais dans l'autre cas (eau dans le fioul) elle supposerait une évaporation oscillatoire, où la coquille de fioul s'évaporerait, puis l'eau se retrouverait exposée à la surface, une nouvelle coquille se formerait, et ainsi de suite.

Frozen - steady depletion : Les deux composants, eau et fioul, se vaporisent dès qu'ils sont exposés à la surface. Le ratio eau/fioul en phase gazeuse est à chaque instant égal à la fraction massique initiale dans le liquide. Law [13] montre que dans ce cas, la pression de vapeur à la surface d'un des deux composants sera en-dessous de sa valeur à l'équilibre, mais la pression de vapeur à la surface de l'autre composant (celui dont l'apport à la surface n'est pas limité, dans notre cas le fioul) y sera égale. La micro explosion est possible, car l'eau reste en état liquide métastable dans la gouttelette. L'hypothèse de *steady depletion* est formalisée de la façon suivante (Eq. 1.34), avec une fraction massique d'eau ω :

$$dm_{H_2O} = dm_{fioul} \times \frac{\omega}{1 - \omega} \quad (1.34)$$

Un tableau récapitulatif de ces différentes hypothèses est disponible en annexe Tab. D.1

Principal effet physique de l'émulsification : la micro explosion

Description phénoménologique générale de la micro explosion

La vaporisation des gouttelettes d'eau internes (diamètres de l'ordre du micromètre) dans l'émulsion provoque, par l'expansion volumique liée au changement d'état de l'eau, la dislocation du fioul encore liquide. Ce phénomène nommé "micro explosion" est au coeur de ce travail de thèse, il permet en particulier la réduction des émissions de polluants solides (particules). Dans cette partie, nous allons en donner une brève description phénoménologique, avant d'en exposer plus loin les causes et les conséquences visibles au niveau de la gouttelette d'émulsion.

Soit une gouttelette d'émulsion injectée dans une chambre de combustion. Un transfert thermique important est alors exercé depuis la phase gazeuse environnante [95]. On considère donc une gouttelette d'émulsion de l'eau dans le fioul lourd, dont la température augmente.

Le fioul lourd a un point d'ébullition élevé à pression atmosphérique (≥ 600 K). L'eau a un point d'ébullition plus bas (373,15 K). Cet écart de point d'ébullition des deux liquides qui sont en phases séparées a été étudié par certains auteurs (cf. Tab. 1.21). Si le fioul lourd et l'eau liquides sont à des températures proches au cours de leur réchauffement, alors l'eau va s'évaporer avant le fioul à cause de son point d'ébullition plus bas [32]. Cependant Law [13] rappelle que l'eau peut ne pas se vaporiser dès son point d'ébullition, et atteindre un état liquide métastable, rompu par la nucléation à une température entre le point d'ébullition et la limite spinodale (cf. §.1.3.2). Sjögren [30] constate que la vapeur d'eau a un volume beaucoup plus important que l'eau liquide ($1,694 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ à pression atmosphérique contre $0,001 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$), d'où une expansion volumique importante lors de sa vaporisation.

A l'instant de sa vaporisation, l'eau subit une expansion volumique, et disloque du fioul encore liquide. C'est le principal effet physique produit par l'émulsification de l'eau dans le fioul; ce phénomène est appelé *micro explosion*.

Historiquement, le premier article à traiter de la micro explosion est l'oeuvre des soviétiques Ivanov et Nefedov en 1962 [32]. Ivanov et Nefedov [32] postulent que la vaporisation de l'eau a

lieu suffisamment tôt et produit assez de travail mécanique pour disloquer le fioul présent dans la gouttelette d'émulsion en plusieurs gouttelettes de fioul liquide pur, plus petites que la gouttelette initiale d'émulsion. Ils décomposent la micro explosion en 3 stades successifs [32] (leur croquis est montré Fig. 1.31) :

- (a) Présence des gouttelettes d'eau dans la gouttelette de fioul (du fioul lourd était utilisé dans [32])
- (b) Injection de la gouttelette d'émulsion dans la phase gazeuse à haute température (on voit dans leur croquis l'évaporation brusque des gouttelettes internes d'eau)
- (c) Evaporation et combustion mêlées à la dislocation de l'émulsion

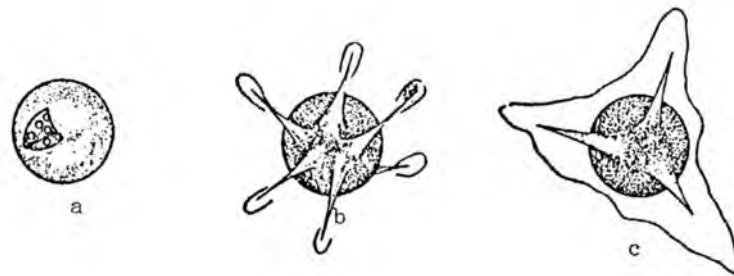


FIG. 1.31 – Schéma d'Ivanov et Nefedov, tiré d'un des premiers articles à traiter de la micro explosion [32]

Cette transformation d'une gouttelette d'émulsion en plusieurs gouttelettes plus petites de fioul supposé pur est appelée *seconde atomisation*. C'est une conséquence statistique à l'échelle du spray (diminution du diamètre moyen) du phénomène de micro explosion à l'échelle d'une gouttelette individuelle.

De plus, les fiouls lourds sont généralement plus visqueux (viscosité dynamique supérieure d'au moins un ordre de grandeur au fioul domestique) et donc plus difficiles à pulvériser à l'injection que la plupart des combustibles. Butcher [96], en augmentant 5 fois la pression d'injection de fioul pur, a réduit le Sauter Mean Diameter d'environ 50 %, et n'a constaté qu'une réduction de moitié des émissions de cénosphères (cf. §1.4.2). Kadota [95] souligne que ce phénomène de micro explosion est destiné à élargir le champ d'application de ces combustibles, car la propriété de viscosité importante rend les fiouls lourds plus difficiles d'utilisation. La seconde atomisation apparaît donc comme un moyen de pallier cette difficulté [10]. Ballester [97] signale également que l'émulsification augmente la viscosité du fioul dans l'injecteur, modifiant donc les propriétés géométriques du spray (diamètre moyen et angle de spray).

Sur le plan thermique, la chaleur latente de vaporisation de l'eau ne sera plus disponible pour le réchauffement de la gouttelette [12]. La vapeur d'eau présente en phase gazeuse modifie les propriétés thermo-physiques de l'air, et modifie également la diffusion de la vapeur de fioul dans l'air. Sjögren [30], qui a obtenu des modifications importantes de la flamme (notamment des émissions de particules) avec seulement 2 à 3 % d'eau dans l'émulsion, qualifie d'importante la primauté des effets physiques de la présence d'eau, par rapport à ses effets chimiques.

1.3.2 L'eau en état métastable et sa vaporisation par nucléation

Law [13], reprenant les premières observations d'Ivanov et Nefedov [32], rappelle que l'eau disséminée dans une gouttelette d'émulsion subissant un transfert thermique important dans une flamme peut être chauffée et rester à l'état liquide bien au-delà de son point d'ébullition, atteignant ainsi un état liquide métastable.

La métastabilité est définie comme le fait qu'un état de déséquilibre persiste pendant une certaine période de temps. La nature offre de nombreux exemples d'existence de ces états (cohésion du verre, de l'ADN etc.).

Considérons la gouttelette d'émulsion dans la phase gazeuse environnante. La tension superficielle à la surface crée un surcroît de pression interne par rapport à la phase gazeuse (Eq. 1.35). En toute rigueur, le point d'ébullition du liquide de la gouttelette est donc le point d'ébullition à une pression légèrement supérieure à celle de la phase gazeuse.

$$P_d - P_G = \frac{2\gamma}{R_d} \quad (1.35)$$

Compte tenu de cette surpression, l'état liquide métastable de l'eau existe lorsque son point d'ébullition a été dépassé et aussi longtemps qu'aucun changement d'état ne s'est produit. L'état liquide métastable (on parle aussi de *liquide surchauffé*) est délimité sur le diagramme pression-volume Fig. 1.32. On remarque également qu'au point critique, la courbe de saturation et la limite spinodale se rejoignent : par conséquent, un état métastable n'a plus de sens à la pression critique et au-delà. Ainsi Cahn [98] rappelle que, au-delà de la pression et de la température critique de l'eau, l'état métastable cesse d'exister car les états liquides et vapeur ne peuvent alors plus être distingués. La ligne en pointillés délimite le domaine métastable, elle représente la limite spinodale. Cette limite est définie par l'Eq. 1.3.2 :

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_T = 0 \quad (1.36)$$

Sur le diagramme pression-volume Fig. 1.32, on remarque qu'une courbe iso-température (T_{sp}) passe en effet par cette limite spinodale en annulant sa dérivée. Le diagramme T-s de l'eau liquide métastable est également montré Fig. 1.34. Law [13], en appliquant une équation d'état (selon la valeur du paramètre n à 0 ou 1 dans l'Eq. 1.37, respectivement Van der Waals et Berthelot) adjointe à l'Eq. 1.36, fournit une formule valable à des pressions très inférieures à la pression critique de l'eau (220 bar) pour évaluer cette limite spinodale :

$$\frac{T_{spinodale}}{T_c} = \left(\frac{27}{32} \right)^{\frac{1}{n+1}} + \frac{1}{8(n+1)} \frac{P}{P_c} \quad (1.37)$$

Ainsi calculée, cette limite spinodale de l'eau liquide est peu influencée par la pression et est entre 545 et 600 K (Fig. 1.33). Par ailleurs, Lif *et al.* [99] signalent une "superheat temperature" à approximativement 545 K.

L'eau en état liquide métastable a des propriétés différentes, en termes de capacité thermique et de compressibilité (Fig. 1.35), que l'eau liquide de température inférieure à son point d'ébullition.

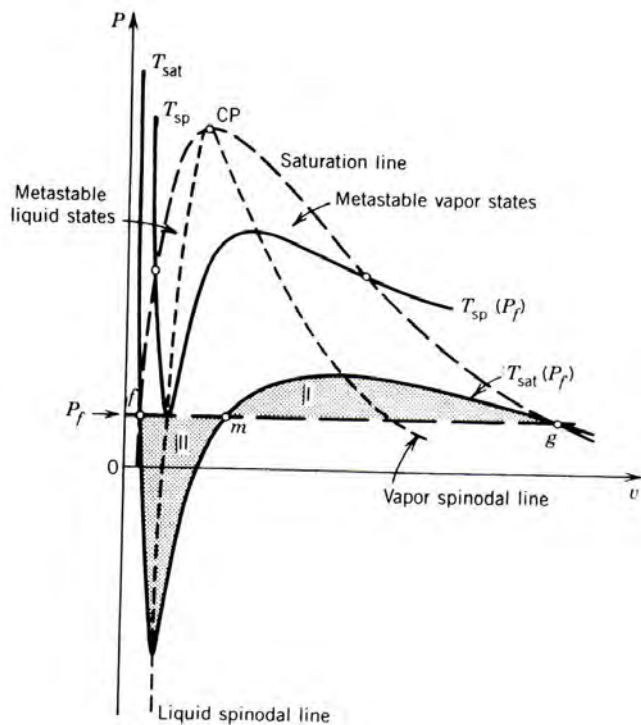


FIG. 1.32 – La température maximale T_{SP} pouvant être atteinte durant le réchauffement isobare (P_f) d'un liquide saturé (d'après Lienhard et al.)

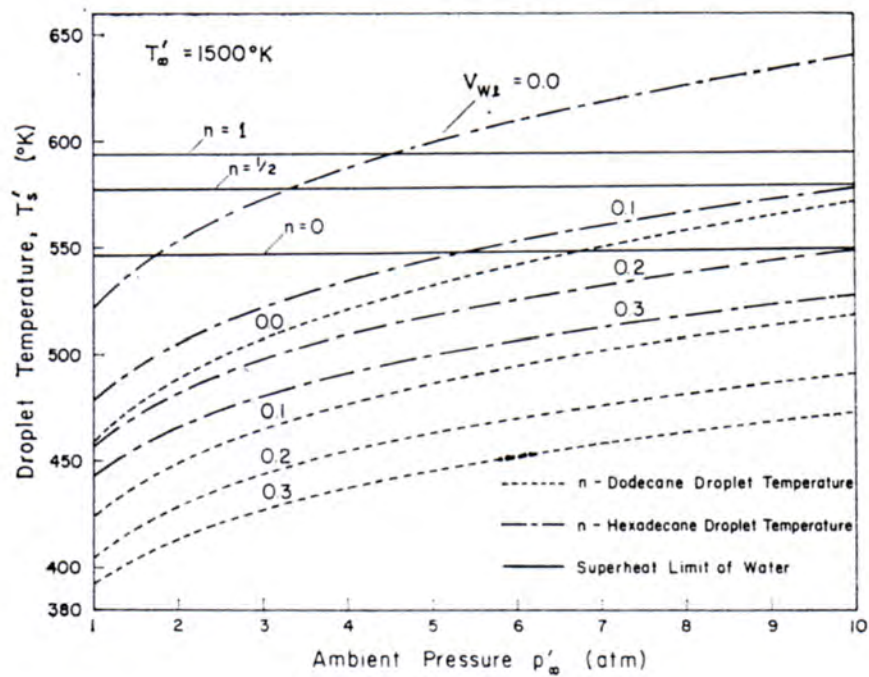


FIG. 1.33 – Température-limite spinodale de l'eau en fonction de la pression [13].

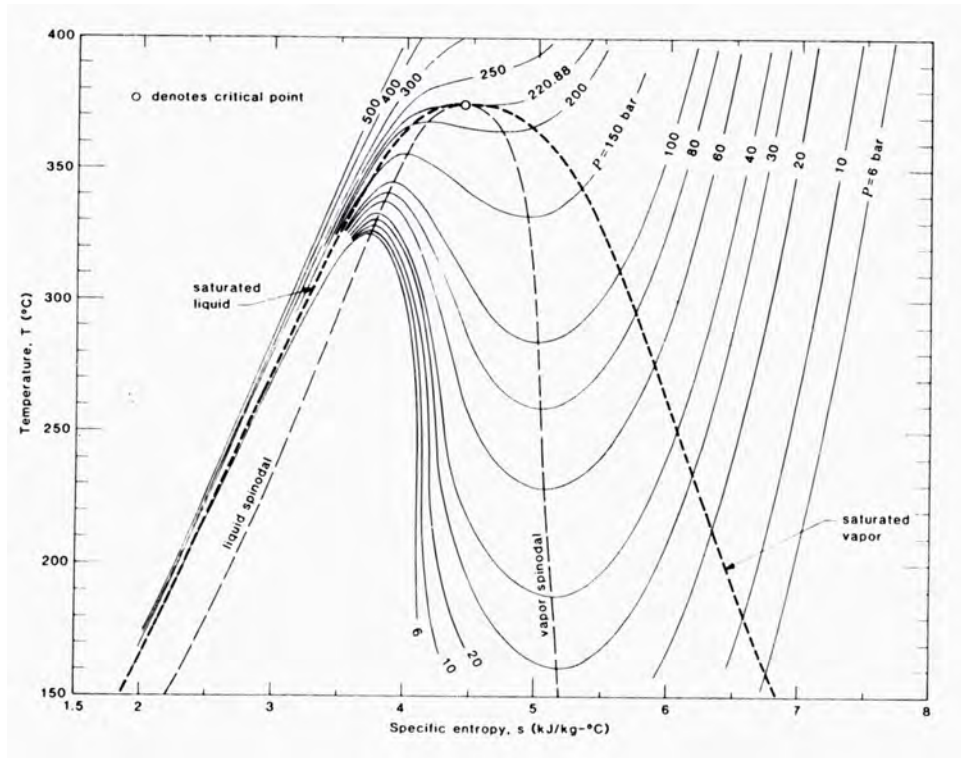


FIG. 1.34 – Le diagramme $T(s,P)$ de l'eau établi par Karimi et Lienhard

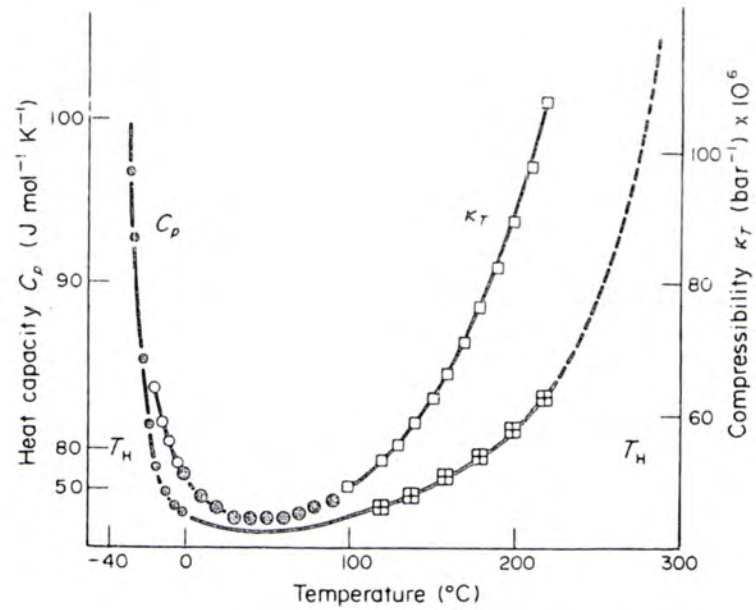


FIG. 1.35 – Capacité thermique et compressibilité de l'eau en état métastable à pression atmosphérique [98]

Dans une gouttelette d'émulsion injectée dans une flamme, le fait d'atteindre un état métastable est favorisé par 3 facteurs [13] :

- **La petite taille des gouttelettes en phase dispersée :** Cela diminue la probabilité de présence d'un site de nucléation hétérogène.
- **Le fait qu'elles soient enclavées dans l'hydrocarbure :** Cela supprime la possibilité d'exposition à une phase gazeuse agitée (vitesse relative importante $\simeq 50 \text{ m.s}^{-1}$), qui pourrait déclencher la nucléation.
- **La puissance du transfert thermique qu'elles subissent :** En effet, l'état métastable est d'autant plus probable qu'il est susceptible d'exister sur une durée plus courte.

La rupture de l'état métastable : la nucléation

L'état liquide métastable est rompu par le changement d'état de l'eau vers la vapeur : une vaporisation qui peut se produire à une température quelconque entre le point d'ébullition et la limite spinodale. Ce changement d'état se fait par germination (terme souvent remplacé par l'anglicisme *nucléation*), c'est-à-dire par la formation et la croissance d'un ou de plusieurs *noyaux* de vapeur, qu'on peut considérer comme sphériques du fait de l'existence d'une tension interfaciale [100].

Ecrivons les équilibres thermique (Eq. 1.38), mécanique (Eq. 1.39) et chimique (Eq. 1.40) d'une sphère de vapeur de rayon r dans une sphère d'eau liquide métastable [100] ($\alpha = \text{vapeur}$, $\beta = \text{liquide}$, μ : potentiel chimique, la sphère étant une forme stable de l'amas de vapeur) :

$$T_\alpha = T_\beta \quad (1.38)$$

$$p_\alpha = p_\beta + \frac{2\sigma}{r} \quad (1.39)$$

$$\mu_S(T_\beta) + v_\beta [p_\beta - p_S(T_\alpha)] = \mu_S(T_\alpha) + R T_\alpha \log \frac{P_\alpha}{p_S(T_\alpha)} \quad (1.40)$$

L'énergie de formation ΔE de la sphère de vapeur est, en considérant un déséquilibre exclusivement mécanique (Eq. 1.41) et non thermique (où la chaleur latente serait prise en compte) :

$$\Delta E = -(p_\alpha - p_\beta)V_\alpha + 4\pi r_\alpha^2 \sigma \quad (1.41)$$

On peut montrer [100] que l'équilibre thermique, chimique et mécanique correspond à un maximum de l'énergie de formation ΔE : il s'agit donc d'un équilibre instable. On considère un déséquilibre purement mécanique, où les deux autres équilibres (thermique et chimique) sont respectés, et où la taille critique r_* sera atteinte avec l'équilibre mécanique. On obtient alors [100] l'Eq. 1.42 :

$$\Delta E = \frac{4\pi}{3} r^3 \sigma \left(\frac{3}{r} - \frac{2}{r^*} \right) \quad (1.42)$$

De même, dans le cas d'un déséquilibre purement chimique, on obtient l'Eq. 1.43 :

$$\Delta E \simeq \frac{4}{3}\pi r^{*2}\sigma - \frac{8}{3}\pi\sigma(r - r^*)^2 \quad (1.43)$$

Dans ces 2 cas, on obtient une courbe d'allure reportée sur la Fig. 1.36 :

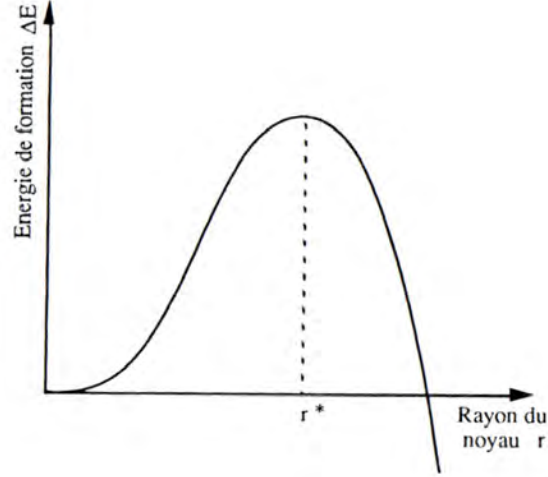


FIG. 1.36 – *Sphère de vapeur correspondant à l'équilibre instable ($r = r^*$), appelée noyau [100]*

D'après la Fig. 1.36, on constate qu'une sphère de vapeur dont le rayon est inférieur au rayon critique r^* n'est pas viable et aura tendance à disparaître; en revanche, un *noyau* dont la rayon sera supérieur ou égal au rayon critique aura tendance à grossir très rapidement; son grossissement sera toutefois gouverné par la diffusion thermique et la viscosité à l'interface liquide/gaz [100]. La taille de tels noyaux critiques dans l'eau est très petite (Fig. 1.37).

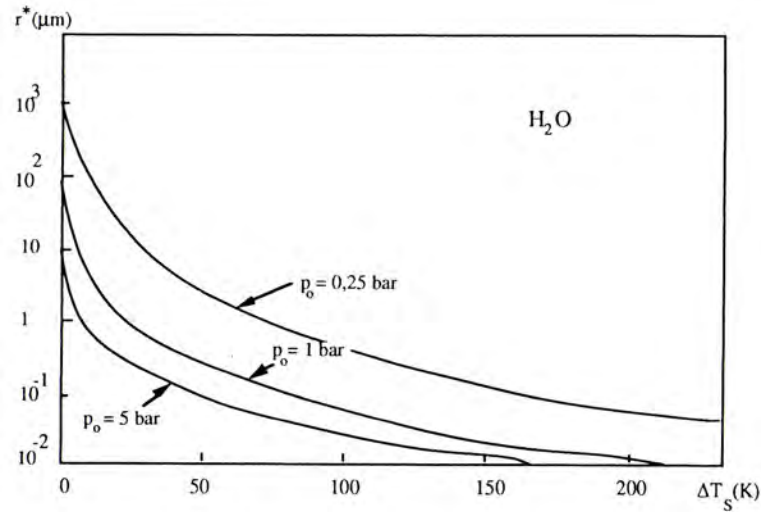


FIG. 1.37 – *Rayons critiques pour une sphère de vapeur dans l'eau liquide métastable [100]*

Comme il a été signalé précédemment, la formation et la croissance d'un ou plusieurs de ces *noyaux* (rayon supérieur ou égal au rayon critique) de vapeur dans le liquide est dénommée

nucléation. On distingue deux sortes de nucléation :

- La nucléation homogène
- La nucléation hétérogène

La nucléation homogène se produit dans une phase liquide, elle consiste en des molécules, animées d'énergies cinétiques de vibration et de rotation importantes, s'agglomérant pour former un noyau de vapeur. La nucléation hétérogène se produit au contact d'un solide (impureté, corps étranger, filament suspenseur) ou à l'interface entre 2 liquides. Les molécules de surfactants peuvent aussi constituer des sites de nucléation hétérogène. De plus leur double caractère hydrophile / hydrophobe les pousse à s'agglutiner précisément à cette interface. Ainsi, on peut comprendre la différence entre nucléations *homogène* et *hétérogène* comme la situation d'une molécule d'eau animée d'une énergie beaucoup plus forte que celles de ses voisines. Cette molécule se déplace dans l'eau liquide, jusqu'à collision avec des molécules semblables et formation d'une sphère de vapeur de taille critique (nucléation homogène). Ou bien cette molécule bute sur des molécules d'inertie supérieure, elle dispose alors de moins d'espace et il est alors probable qu'elle transmette de l'énergie à ses voisines (nucléation hétérogène).

Que ce soit dans le cadre d'une nucléation homogène ou hétérogène, le mécanisme par lequel les molécules de haute énergie s'assemblent pour former un noyau de taille critique n'est pas fondamentalement différent, hormis le fait de considérer une densité volumique (nucléation homogène) ou surfacique (nucléation hétérogène) de ces noyaux [95]. Cette indifférenciation théorique mériterait cependant d'être approfondie et nuancée, à l'échelle des molécules de fluides.

La nucléation homogène

Après avoir étudié les conditions de stabilité d'une sphère de vapeur dans l'eau en état métastable, nous allons calculer leur taux de formation dans un volume d'eau liquide pour en déduire la limite cinétique de vaporisation. Ces calculs sont reproduits en annexe C.2.

La nucléation hétérogène

A la différence de la nucléation homogène, la nucléation hétérogène se produit non pas dans un volume uniquement occupé par des molécules de liquide, mais à l'interface entre ce liquide et un autre liquide (cas des émulsions) ou à l'interface entre ce liquide et un objet solide (appelé *site de nucléation hétérogène*).

Les équations décrivant le taux de nucléation J (Eq. C.2) et celles qui en découlent (Eq. C.8, C.9) voient certains de leurs termes s'adapter à cette nouvelle situation :

- Présence de 2 espèces (eau et fioul)
- Densité *surfacique* de molécules N_0
- Taux *surfacique* de nucléation J

La densité de molécules devient surfacique, pour cela la densité volumique N_0 devient proportionnelle à $N^{\frac{2}{3}}$ [95], ou devient égale à $N_{H_2O}v_{H_2O}^{\frac{1}{3}} + N_{fioul}v_{fioul}^{\frac{1}{3}}$ [58].

Hormis ces différences, la formulation de la nucléation hétérogène reste similaire avec la nucléation homogène décrite en annexe C.2, pour donner une limite cinétique entre 530 et 550 K [58] (cf. Fig1.40).

Dans le cas d'une émulsion (interface eau/fioul), une théorie permet de définir où va se produire la nucléation par rapport à l'interface eau/fioul. Elle est fondée sur l'hypothèse d'une formation de vapeur là où l'énergie de surface (tension superficielle) sera la plus faible [58, 101]. On rappelle que l'ajout d'un surfactant a pour effet de diminuer la tension superficielle $\gamma_{H_2O/fioul}$ entre l'eau et le fioul.

Si la vapeur se forme à l'interface entre l'eau et le fioul, elle ne sera pas de forme sphérique mais lenticulaire à cause de ses angles de raccordement (Fig. 1.38). Alors sa stabilité impose l'Eq. 1.44 à la tension superficielle γ :

$$\gamma_{H_2O/fioul} > |\gamma_{fioul} - \gamma_{H_2O}| \quad (1.44)$$

A cause de la valeur relativement élevée de $\gamma_{H_2O/fioul}$ (cf. Tab. 1.8 pour des hydrocarbures simples), cette équation est généralement vérifiée en l'absence de surfactant pour l'abaisser. Dans cet amas de vapeur lenticulaire, la tension superficielle γ_{lent} est donnée par l'Eq. 1.45 [58, 102, 103, 104]. Dans tous les autres cas, la tension superficielle de l'amas sphérique de vapeur sera celle du liquide à l'intérieur duquel il se trouve [58].

$$\gamma_{lent} = \left[\frac{\gamma_{fioul}^3 + \gamma_{H_2O}^3}{2} + \frac{\gamma_{H_2O/fioul}^3}{16} + \frac{3\gamma_{fioul}^2\gamma_{H_2O}^2}{8\gamma_{H_2O/fioul}} - \frac{3\gamma_{H_2O/fioul}(\gamma_{fioul}^2 + \gamma_{H_2O}^2)}{8} - \frac{3(\gamma_{fioul}^4 + \gamma_{H_2O}^4)}{16\gamma_{H_2O/fioul}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.45)$$

Un amas, sphérique cette fois, de vapeur peut aussi se former dans un seul liquide si l'Eq. 1.44 n'est pas vérifiée. On a alors 2 cas de figure (Eqs.1.46, 1.47), conséquences de la non-vérification de l'Eq. 1.44, en considérant que la sphère de vapeur d'eau va se former là où son énergie de surface sera la plus faible :

$$\gamma_{H_2O} \geq \gamma_{fioul} + \gamma_{H_2O/fioul} \quad (1.46)$$

$$\gamma_{fioul} \geq \gamma_{H_2O} + \gamma_{H_2O/fioul} \quad (1.47)$$

Avec une émulsion de l'eau dans le fioul lourd, stabilisée au moyen d'un surfactant spécifique plus soluble dans l'hydrocarbure que dans l'eau, on peut s'attendre à une tension superficielle de l'hydrocarbure plus basse que celle de l'eau (ce qui est déjà le cas sans surfactant où elle est généralement 2 à 3 fois inférieure). En conséquence, l'Eq. 1.46 est beaucoup plus probable que l'Eq. 1.47. On s'attend donc plutôt à voir une sphère de vapeur d'eau se former dans le fioul, là où son énergie de surface sera la plus faible, cependant la sphère sera en contact avec l'interface eau/fioul.

Pour résumer, la présence de surfactant à basse valeur de HLB, obligatoire pour former une émulsion de l'eau dans l'hydrocarbure, infirme l'Eq. 1.44 et donc la position 3 (Fig. 1.38), et rendant par ailleurs la position 4 plus probable que les positions 1 et 2. La position 5 dépend de la

dilution d'eau dans le fioul pur, au-delà de l'interface entre les 2 liquides. Avedisian [101] conclut que la position 4 correspond à une généralité pour la plupart des hydrocarbures.

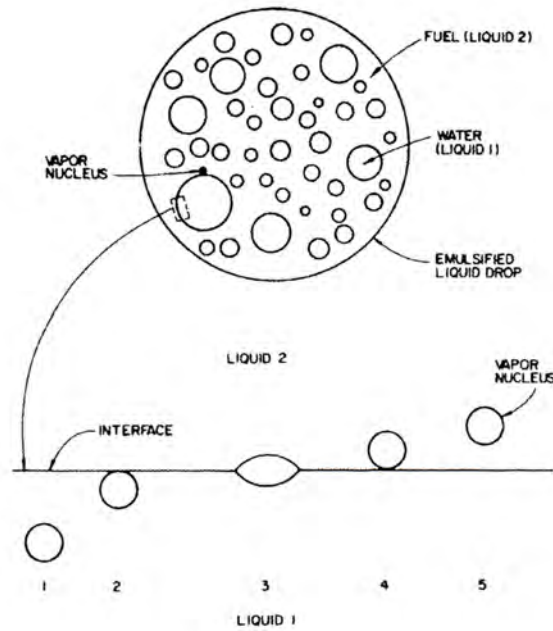


FIG. 1.38 – Schéma de la localisation de la nucléation hétérogène par rapport à l'interface eau/fioul dans une gouttelette d'émulsion [101]

Contrairement à la tension superficielle (hormis le cas rarissime de la vapeur lenticulaire position 3 Eq. 1.45), la pression de vapeur régnant dans ces amas de vapeur (positions 2, 4 et 5) dépendra des propriétés des 2 liquides (Eq. 1.48) [101].

$$P \simeq \sum_{i=H_2O, \text{fioul}} P_{\text{sat},i} \exp \left[\frac{v_{\text{sat},i}}{RT} (P_0 - P_{\text{sat},i}) \right] \quad (1.48)$$

Egalement, k_f (Eq. C.5) admet à présent les propriétés de 2 espèces ($i = \text{fioul}, H_2O$). Dans la position 4, la plus probable, S_{H_2O} est approximée par l'aire de la section d'une molécule d'eau.

A l'interface avec un solide

La plupart des fiouls, bien que filtrés, contiennent de petites impuretés solides [101]. De plus, la formation au cours de la combustion de cénosphères solides en phase liquide peut également faire apparaître des *sites de nucléation hétérogène*.

Avedisian [101] effectue le calcul de la croissance d'un amas de vapeur, le long d'une cavité solide conique remplie de liquide, ou au contraire d'un cône immergé dans le liquide. La théorie de la nucléation hétérogène (décrite précédemment) est utilisée pour aboutir à l'Eq. 1.49 donnant la température de nucléation hétérogène solide T_{het} .

$$T_{het} - T_{bp} \simeq \frac{T_{het} T_{bp} R}{L_{vap}} \ln \left[\frac{P_0 + \left(\frac{16\pi\gamma^3\Phi}{3 \ln \left(\frac{8\sqrt{\gamma kT} (\sum \beta_i) N_0 \Psi}{JP\Phi^{\frac{1}{2}}} \right)} \right)^{\frac{1}{2}}}{P_0} \right] \quad (1.49)$$

Avec :

$$\Phi = \frac{\Delta E_s^*}{\Delta E^*} = \frac{1}{4} \left[(1 - \sin(\theta - \xi))^2 (2 + \sin(\theta - \xi)) + \cos^3(\theta - \xi) \frac{\cos \xi}{\sin \xi} \right] \quad (1.50)$$

$$\Psi = \frac{1}{2} (1 - \sin(\theta - \xi)) \quad (1.51)$$

ξ étant l'angle du cône solide, θ étant l'angle de contact liquide-vapeur-solide (Fig. 1.39), et $\beta_i = \frac{PX_i}{(2\pi M_i kT)^{\frac{1}{2}}}$, X_i étant la fraction molaire de vapeur. Les facteurs Φ et Ψ sont les corrections apportées respectivement au volume et à la surface de l'amas de vapeur du fait de la géométrie conique du solide. Remarquons que, selon les valeurs de θ et ξ , Φ peut prendre toute valeur entre 0 et 1 compris. Les résultats correspondant à ces formules dans 2 cas idéalisés montrent que la température de nucléation hétérogène dans le cas d'une surface solide peut aller du *boiling point* lorsque $\Phi = 0$ (auquel cas l'état métastable est impossible) à la limite spinodale lorsque $\Phi = 1$.

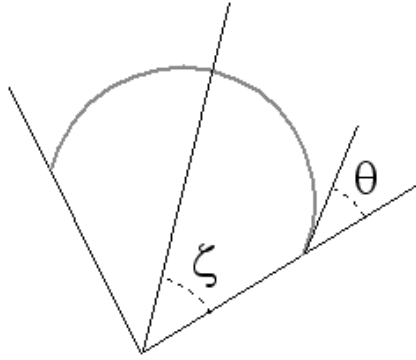


FIG. 1.39 – Les angles de contact des Eqs.1.50 et 1.51

Dilution mutuelle à l'interface

L'eau et l'hydrocarbure de l'émulsion sont supposés *immiscibles*, cependant dans certains cas leur solubilité mutuelle peut influencer sur la tension superficielle. Si l'eau reste trop longtemps en émulsion avec un *n*-alcane, particulièrement à haute température, elle s'y dissout partiellement et la solution résultant aura une température de nucléation plus élevée que celle de l'interface

eau/*n*-alcane parfaitement lisse. L'ordre de grandeur de ce temps, dans les conditions utilisées (émulsion confinée et thermostatée, une situation différente d'une gouttelette en combustion) est de 5 secondes [58].

La reproductibilité constatée Fig. 1.40 serait selon les auteurs une conséquence de ce phénomène.

Nucléation et limite spinodale

Blander et Katz (Blander et Katz, 1975) considèrent que la nucléation de sphères de vapeur dans un liquide peut être considérée avec ces deux limites, cinétique (Eq. C.9) et spinodale (Eq. 1.37). Law [13] opère une distinction entre ces deux limites :

- La limite cinétique est la température où, à une pression donnée, une ébullition spontanée peut être initiée à l'intérieur du liquide (application de la théorie de la nucléation - présence de *noyaux* de vapeur d'une taille supérieure à la taille critique, cf. annexe C.2).
- La limite spinodale est un critère thermodynamique, une limite absolue séparant l'état métastable de l'état instable. Elle ne peut qu'être approchée par le liquide métastable, elle est supérieure à la limite cinétique.

Il est plus simple de calculer la limite spinodale (Eq. 1.37) que la limite cinétique (Eq. C.9). Law [13], reprenant la suggestion d'Eberhart and Schnyders (Eberhart et Schnyders, 1973), considère que la limite spinodale est une *approximation* de la limite cinétique obtenue pour la nucléation homogène. Des exemples chiffrés (Tab. 1.18) le montrent. Avedisian [101] compare la température-limite spinodale et cinétique pour un mélange de *n*-pentane et de *n*-heptane et remarque que la limite mesurée est proche (≤ 15 K d'écart à pression atmosphérique) de la limite cinétique.

La pertinence de la limite cinétique (nucléation hétérogène à l'interface liquide/liquide d'une émulsion) est montrée Fig. 1.40 en comparant la température-limite Eq. C.9 avec de grandes valeurs du taux de nucléation J et des mesures expérimentales (dans un volume d'émulsion à la pression et à la température contrôlées, une situation différente de gouttelettes en combustion). La limite cinétique de nucléation hétérogène (interface eau/*n*-alcane) calculée selon l'Eq. C.9 par Avedisian et Glassman [58] se situe dans un intervalle proche (cf. Tab. 1.18). Par ailleurs, la limite spinodale de l'eau calculée par Law [13] est comprise entre 550 et 600 K.

Température-limite de l'eau $T(K)$		Conditions
cinétique Avedisian [58]	$540 < T < 550$	$1 \text{ bar} \leq P_0 \leq 10 \text{ bar}$ $1 \leq J \leq 10^{10} \text{ nuclei.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Eq. C.9) nucléation hétérogène à l'interface eau/ <i>n</i> -hexadécane Fig. 1.40
spinodale Law [13]	$550 < T < 600$	$1 \text{ bar} \leq P_0 \leq 10 \text{ bar}$

TAB. 1.18 – Températures-limites spinodale et cinétique

S'agissant d'une gouttelette d'émulsion de l'eau dans le fioul lourd recevant un transfert thermique important, Law [13] considère comme probable que les gouttelettes d'eau internes soient chauffées jusqu'à approcher leur limite spinodale.

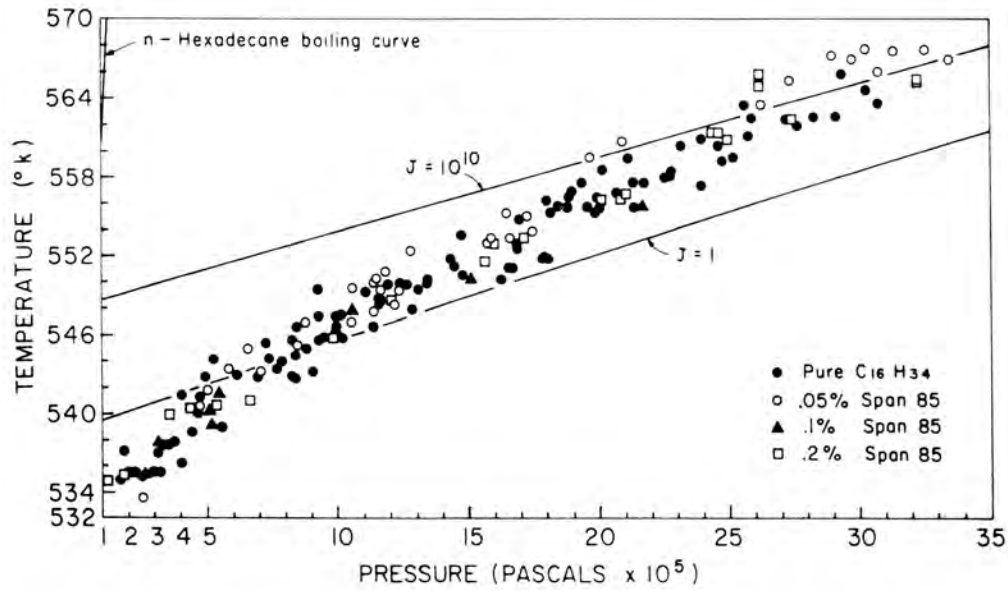


FIG. 1.40 – *Température de déclenchement de la nucléation : limite cinétique (nucléation hétérogène Eq. C.9) et mesures expérimentales dans une émulsion de l'eau dans le n-hexadécane [58]*

Le déclenchement de la nucléation sous l'angle statistique

Un autre type d'analyse est appliqué à la nucléation hétérogène, mais sa validation, effectué dans de l'émulsion d'hydrocarbure dans l'eau, confinée et chauffée en tube sur des durées de l'ordre de 10 secondes, l'éloigne quelque peu de ce travail de thèse. Cependant, pour le délai de micro explosion elle apporte une précision jugée pertinente, car reliant la cause du déclenchement de la nucléation et sa relation au temps. Il s'agit du modèle du maillon faible [95].

Ce modèle statistique considère la nucléation comme une chaîne échouant si l'un de ses maillons est rompu. La *distribution de Weibull* découle de cette analyse, elle est couramment utilisée dans les études de fiabilité. La distribution de Weibull exprime la distribution statistique du temps de déclenchement de la nucléation $F(\tau)$ selon l'Eq. 1.52. La moyenne de ce temps, autrement dit sa valeur la plus probable, est notée α et est assimilable au délai de micro explosion.

$$F(\tau) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\tau}{\alpha} \right)^\beta \right] \quad (1.52)$$

Selon la valeur du paramètre β , la distribution de Weibull revêt 3 formes :

- *Early failure* ($\beta < 1$) : la vaporisation (micro explosion) est causée directement par un facteur inhérent à l'émulsion, par exemple la fraction d'eau, la taille des gouttelettes d'eau, ou la température d'ébullition du fioul.
- *Chance failure* ($\beta = 1$) : la vaporisation est causée par un facteur accidentel, indépendant du temps.
- *Wear-out* ($\beta > 1$) : la probabilité de vaporisation augmente au cours du temps de façon systématique.

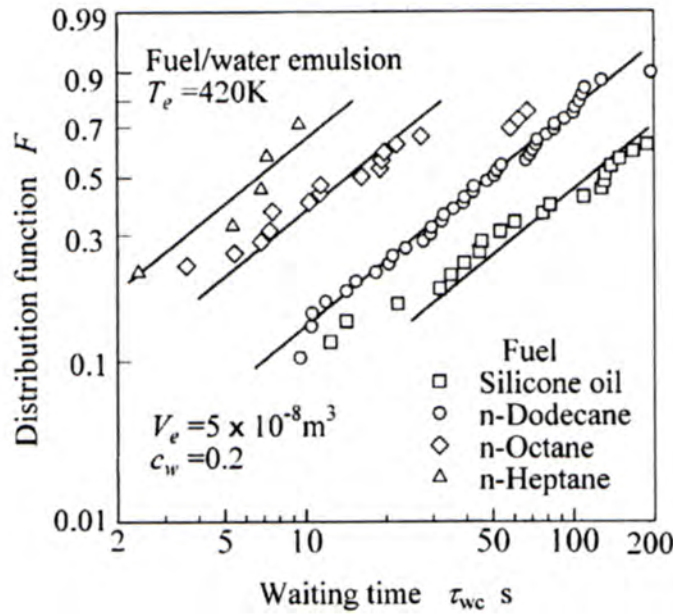


FIG. 1.41 – *Fonction de distribution de Weibull du délai de micro explosion (waiting time) pour une émulsion confinée en tube [95].*

Les expériences réalisées par Yamasaki [18] (Fig. 1.41) indiquent très clairement, et avec une constance remarquable malgré l'usage de différents combustibles aux températures d'ébullition différentes, que la pente de la distribution F est très proche de 1. Autrement dit, la nucléation est un évènement du type "chance failure", ne dépend pas du temps et dépend d'un facteur accidentel. A la lumière de la théorie de la nucléation homogène exposée précédemment, on peut interpréter ce facteur accidentel comme étant la nucléation, dont le taux est fonction de la température, de la densité et de la tension superficielle à l'interface eau/hydrocarbure (Eqs.1.37, C.9).

La même étude [18] constate une influence du volume de l'émulsion, de la température (influence la plus significative), du contenu en eau et des propriétés du fioul sur le taux de nucléation. Yamasaki, dans une étude ultérieure [27] valide une formule empirique pour le taux de micro explosion J (Fig. 1.42). On constate que cette formule empirique est similaire à celle théorique (Eq. C.8).

1.3.3 Observation expérimentale de la micro explosion

Dans cette partie, nous allons exposer la constatation et l'observation expérimentale du phénomène de micro explosion. Nous résumerons les travaux sur l'observation de la micro explosion d'une gouttelette individuelle d'émulsion, puis nous donnerons la durée caractéristique du phénomène. Enfin, nous présenterons les travaux publiés sur la détection de la micro explosion dans un spray en combustion par moyens de mesure optique non intrusifs.

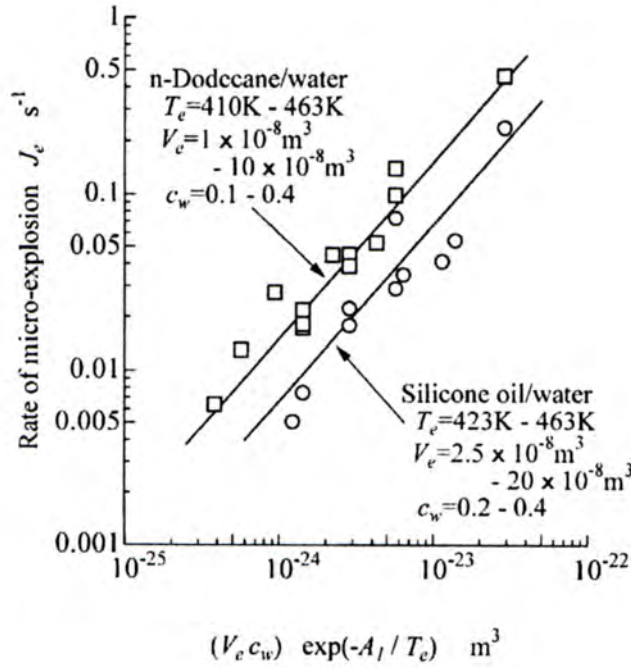


FIG. 1.42 – Le taux de micro explosion J d'une émulsion confinée en tube est fonction de paramètres intrinsèques (température, volume...), mais indépendant du temps [95]

Constatation expérimentale de la micro explosion d'une gouttelette individuelle

De nombreux auteurs ont constaté expérimentalement la micro explosion d'une gouttelette considérée individuellement [8, 12, 14, 23, 37, 38, 53, 85, 105, 106, 107, 108]. Ils ont tous utilisé l'une des deux façons suivantes d'observer une gouttelette :

- la gouttelette suspendue (*suspended droplet*) sur un filament suspenseur par le phénomène de tension superficielle. Le filament suspenseur y constitue un site de nucléation hétérogène.
- la gouttelette en chute libre ou refoulée verticalement par un débit de gaz (*Drop Tower* Fig. 1.43).

Ainsi, Dryer [8] a photographié la combustion d'une gouttelette suspendue d'émulsion de 22% d'eau dans du fuel Bunker C (similaire à l'appellation française "Fioul lourd") sans surfactant (Fig. 1.44). Ces photographies sont à comparer avec le dessin réalisé par Ivanov et Nefedov 13 ans auparavant (Fig. 1.31) : En effet, les deux dernières images présentent une dislocation de la gouttelette similaire au stade (b) Fig. 1.31.

Au cours d'expériences du type "suspended droplet" (gouttelette d'émulsion suspendue à un filament et filmée avec une caméra rapide), on peut mesurer la durée nécessaire pour atteindre la micro explosion. Sur la Fig. 1.44, on constate qu'au bout de 0,8 millisecondes la gouttelette initiale sphérique est quasiment disloquée en gouttelettes secondaires.

Lasheras *et al.* [14] constatent également, au cours d'expériences en *Drop Tower*, que la structure géométrique de l'émulsion a une influence : d'après les photographies Fig. 1.45, en modifiant

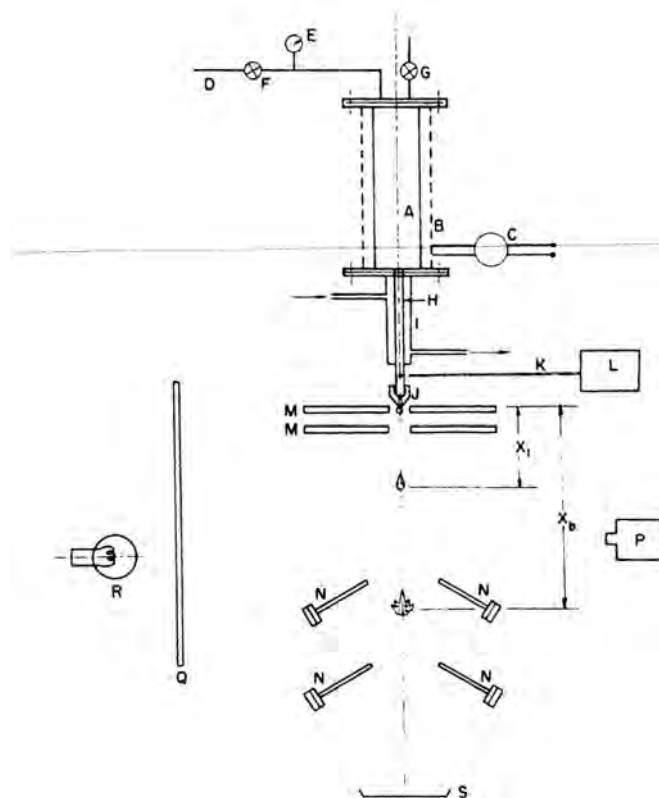


FIG. 1.43 – Schéma d'une installation "drop tower" [9]. Les gouttes de combustible liquide ne sont pas en contact avec un filament solide, seulement avec un flux de gaz



FIG. 1.44 – Photographies de Dryer [8] - temps entre chaque image : 0,2 ms - diamètre initial de la gouttelette d'émulsion : $350\mu\text{m}$ - gouttelette environnée par une flamme méthane/air - diamètre du filament suspenseur : $18\mu\text{m}$ - émulsion de 22% d'eau dans du fioul sans surfactant - diamètre des gouttelettes internes d'eau : $\simeq 10\mu\text{m}$

la fraction volumique d'eau dans l'émulsion, la seconde atomisation est différente, soit totale et quasi-instantanée, soit répartie sur une durée significativement plus longue. Les deux images de gauche représentent la combustion de gouttelettes d'émulsion de 9 % d'eau dans l'hexadécane : on voit une traînée lumineuse sur l'image, vision de plusieurs micro explosions successives. Sur l'image de droite, une gouttelette d'émulsion de 18 % d'eau dans l'hexadécane sous les mêmes conditions présente une micro explosion unique et totale.

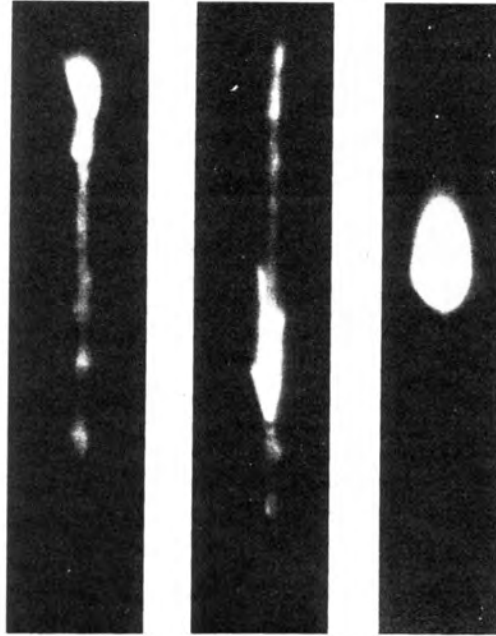


FIG. 1.45 – Photographies infra-rouge à long temps d'exposition (1/30 sec.) de Lasheras *et al.* [14]. Le long temps d'exposition des photos permet de visualiser l'ensemble de la combustion de la gouttelette en drop tower

Dryer [8] a filmé la combustion de gouttelettes d'émulsion suspendues à un filament. Dans des photographies comparables à celles reproduites Fig. 1.45, il observe que pour des gouttelettes d'émulsion de diamètre initial de 400 à 500 μm , la micro explosion se produit plus tôt avec un diamètre de gouttelettes d'eau internes de 10 μm qu'avec 2 μm . Il en conclut que la fraction volumique d'eau, aussi bien que la façon dont elle est répartie dans la gouttelette ont une influence sur le processus de micro explosion.

Gollahalli [9] n'a pas constaté de micro explosion avant l'ignition de gouttelettes en *Drop Tower*. Jacques *et al.* (1977), au cours d'expériences à la gouttelette suspendue, ont observé l'ignition avant la micro explosion. Ces deux résultats pourraient néanmoins être contredits sous d'autres conditions, et nous nous garderons ici de prédire a priori lequel des deux phénomènes (micro explosion et ignition en phase gazeuse) se produira en premier.

Les effets macroscopiques de la micro explosion

Le premier et le plus direct effet de la micro explosion est la **seconde atomisation**. Cette seconde atomisation diminue la taille des gouttelettes, à pression et température d'injection égales. Comme il a été évoqué précédemment (cf. §.1.2.2), une règle générale peut être dégagée : le temps

total de combustion d'une gouttelette varie avec le carré du diamètre initial. Gollahalli [9] considère qu'il est préférable que la micro explosion se produise le plus tôt possible dans la durée totale de combustion de la gouttelette, pour qu'une part importante de celle-ci subisse la seconde atomisation.

Le principal effet de la micro explosion est une durée totale de combustion plus courte [14, 30, 53, 109]. La seconde atomisation augmente ainsi l'aire de l'interface fioul/air. Ivanov et Nefedov [32] signalent la réduction des durées de combustion avec une émulsion au cours de leurs expériences à la gouttelette suspendue (Tab. 1.19, le Mazout M-60 cité a des propriétés similaires à celles de l'appellation française "Fioul lourd").

Dryer [8] indique ses résultats expérimentaux, pour une gouttelette de diamètre initial $1100\ \mu m$ avec une émulsion de 30% d'eau dans le fioul à une température ambiante de $740^\circ C$. La durée totale de combustion de la gouttelette d'émulsion est 60% de celle de la même gouttelette, mais de fioul pur.

fioul utilisé	Diamètre initial de la gouttelette (mm)	Température ambiante ($^\circ C$)	Durées de combustion (s)	Remarques
M-60 (fioul)	2,8	800	3,74	N'inclut pas la durée de combustion des résidus carbonés
M-60 (fioul), 30 % émulsion d'eau	2,8	800	2,8	
M-60 (fioul)	1,1	710	3,3	Inclut la durée de combustion des résidus carbonés
M-60 (fioul), 30 % émulsion d'eau	1,1	710	2,68	
Kérozene	1,2	760	1,59	
Kérozene, 30 % émulsion d'eau	1,2	760	0,92	

TAB. 1.19 – La diminution des durées de combustion à la gouttelette suspendue [32]

Cependant, la seconde atomisation n'est pas toujours un phénomène instantané. Shaygan et al. [110] constatent plusieurs dislocations partielles de la gouttelette d'émulsion, aboutissant à une complète atomisation se répartissant sur une échelle de temps mesurable. Dryer [35], en faisant varier la fraction volumique d'eau dans l'émulsion, constate par exemple qu'avec 30 % d'eau la seconde atomisation est achevée (plus de gouttelettes secondaires visibles) en moins de 0,2 ms. Mais avec 20 % d'eau, il a observé plusieurs dislocations successives (les "gouttelettes-filles" subissent également des micro explosions) sur une période de temps significativement plus longue: avec 5 % d'eau, le temps total nécessaire à la seconde atomisation était de l'ordre de 10 ms.

La cause de ces différences entre dislocations successives et micro explosion quasi-instantanée repose sur la rupture d'état métastable d'un nombre suffisant ou non de gouttelettes internes d'eau, à de nombreux endroits différents de la gouttelette. Ivanov et Nefedov [32] considéraient qu'une gouttelette d'eau rompt son état métastable à cause de la perturbation mécanique engendrée par

la rupture de l'état métastable d'une de ses voisines dans l'émulsion.

Un tableau récapitulatif des principales études sur la combustion d'une gouttelette individuelle est présenté (Tab. 1.20). Y figurent exclusivement les travaux sur l'observation du phénomène de micro explosion ou de *disruptive burning*, et non la formation de polluants ou une température de nucléation, ce qui concerne d'autres parties de cet état de l'art bibliographique.

Auteur	Objet d'étude	Résultats qualitatifs
Ivanov et Nefedov (1952) [32]	Premières expériences connues de combustion avec micro explosion de gouttelettes d'émulsion sur un filament	Réduction de la durée de combustion grâce à la seconde atomisation (Tab. 1.19)
Lasheras et al. (1978) [14]	Micro explosion de gouttelettes d'émulsion de l'eau dans le fioul en chute libre (<i>Drop tower</i>)	Influence déterminante du contenu en eau et de la structure géométrique de l'émulsion sur le délai de micro explosion et sur son caractère unique ou fractionné (Fig. 1.45)
S.R. Gollahalli (1978) [9]	Micro explosion de gouttelettes d'émulsion de l'eau dans le fioul en chute libre (<i>Drop tower</i>) et mesure du délai de micro explosion dans 29 situations différentes	Délai de micro explosion augmentant avec la fraction d'eau dans l'émulsion et le diamètre initial de la gouttelette, mais diminuant avec le diamètre en phase dispersée et la température ambiante. Un bruit de crépitements caractéristique est entendu lors de la micro explosion

TAB. 1.20 – *Expériences et observations de combustion de gouttelettes seules*

Dryer [35] cite des résultats d'expérience de micro explosion : la durée caractéristique du déclenchement de la nucléation à la complète désintégration de la gouttelette est de l'ordre de $10^{-4}s$ (dans une solution de plusieurs fiouls aux points d'ébullition différents). Il cite également d'autres résultats selon lesquels cette durée serait $10^{-2}s$ pour une émulsion avec 5% d'eau en volume. Selon Dooher et al. cités par Gollahalli [9], ce serait de l'ordre de $10^{-5}s$ pour la micro explosion dans une émulsion. Ces données sont résumées dans un tableau (Tab. D.3).

Lasheras *et al.* [14] ont observé en *drop tower* des gouttelettes de *n*-hexadécane d'un diamètre initial de $260\ \mu m$ et d'une durée totale de combustion de l'ordre de $0,1s$. Avec une émulsion d'eau de 9% Vol., dans une température ambiante de l'ordre de 1500 K, la gouttelette initiale est entièrement disloquée en $175\ \mu s$. A cause de cette observation, la micro explosion est considérée comme *instantanée*.

Un aspect crucial : la différence en "boiling points"

De nombreux auteurs [13, 14, 111] ont étudié l'influence de la différence en "boiling points" (températures d'ébullition) (Tab. 1.21).

Ces études visent à déterminer quel hydrocarbure a une température d'ébullition suffisamment élevée pour que l'eau puisse entrer en état liquide métastable, et dans certains cas s'approcher de la limite spinodale. Law [2] postule que si la limite spinodale de l'eau est 550 K à pression atmosphérique, alors pour les *n*-alcane la micro explosion (par nucléation homogène) devient possible avec le pentadécane $C_{15}H_{32}$, qui aurait donc un point d'ébullition critique vis-à-vis de la micro explosion.

Hydrocarbure	Boiling point	Law [13]	Avedisian et Andres [111]	Lasheras <i>et al.</i> [14]
n-dodécane $C_{12}H_{26}$	216 °C	non	non	non
n-tétradécane $C_{14}H_{30}$	252 °C	non	?	oui
n-hexadécane $C_{16}H_{34}$	287 °C	non	oui	oui

TAB. 1.21 – Déclenchement de la micro explosion à pression atmosphérique selon le "boiling point" des hydrocarbures mis en émulsion

A l'inverse, si l'hydrocarbure a une température d'ébullition trop basse pour la micro explosion, les poches de vapeur qui vont se former dans cet hydrocarbure vont entrer en contact avec les gouttelettes d'eau en état liquide métastable, provoquant leur vaporisation immédiate par nucléation hétérogène.

Le phénomène de *disruptive burning*, survenant dans des gouttelettes de mélanges d'hydrocarbures aux points d'ébullition suffisamment différents et qui a des conséquences similaires à la micro explosion, est présenté en annexe F.

Constatation de la seconde atomisation dans les sprays par moyens de mesure optiques

Mattiello *et al.* [21] présentent une méthode de mesure optique non intrusive de l'intensité de lumière laser transmise à travers le spray (fioul lourd peu visqueux : viscosité cinétique $44,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 50 °C, flamme confinée de 600 kW). Le principe global de ces mesures est le suivant : moins la part de lumière transmise est importante, plus il y a eu de "gouttelettes-filles" plus petites (issues des micro explosions). La comparaison de cette intensité laser non transmise sous les mêmes conditions avec ou sans émulsion devient alors un indicateur de seconde atomisation (Fig. 1.46). Dans ces expériences, l'émulsion était produite en continu, directement dans l'injecteur.

Sur la Fig. 1.46, on constate dans le cas de l'émulsion un pic d'intensité lumineuse non transmise vers 100 mm de distance axiale. Ce pic est interprété comme un nombre plus important de gouttelettes plus petites du fait de la seconde atomisation. En revanche, à la fin de la flamme, l'intensité transmise par le spray de fioul pur est 3 fois supérieure à celle transmise par le spray d'émulsion. Ceci serait dû à des différences au niveau des particules [21].

Bien que ne donnant pas une certitude de l'occurrence de micro explosion, cette observation va dans le sens d'une micro explosion plus fréquente au début de la flamme, juste après l'injection. Vers le milieu de l'axe de la flamme, à 300 mm de l'injection, le diamètre moyen des gouttelettes est de $35 \text{ } \mu\text{m}$ pour du fioul pur, mais de 16 et $18 \text{ } \mu\text{m}$ pour des émulsions à 10 et 20% d'eau respectivement. On constate donc approximativement une diminution de moitié du diamètre moyen des gouttelettes, pour le spray d'émulsion par rapport au fioul pur.

Mizutani *et al.* [11] observent visuellement que la luminosité de la flamme d'émulsion diminue avec son contenu en eau, et qu'avec celui-ci la flamme devient de plus en plus rougeoyante ("red-dish"). Ils constatent que la longueur de flamme est grossièrement proportionnelle à la part de fioul dans l'émulsion. Les différences par rapport à l'étude précédente portent sur le combustible utilisé (Tab. 1.23), qui a une viscosité proche du gasoil ($\leq 5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 30 °C), sur une puissance très faible de la flamme ($\simeq 3,5 \text{ kW}$), ainsi que sur la présence de celle-ci à l'air libre.

Leurs principaux résultats sont reproduits Fig. 1.47. Ils n'utilisent pas de moyens de mesure par laser de diamètre des gouttelettes, hormis une simple caméra optique à fréquence très élevée : 13500 images/sec, ne filmant que la lumière diffractée par les gouttelettes sur un fond sombre.

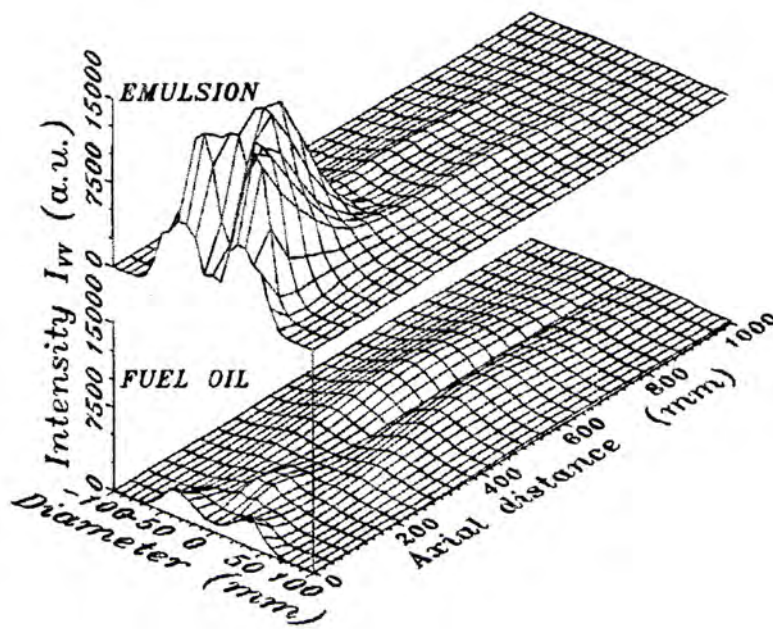


FIG. 1.46 – Comparaison de l'intensité lumineuse laser non transmise au travers du spray avec et sans émulsion. (Brûleur cylindrique 600 kW, Mattiello et al. [21])

Le traitement de l'image leur permet de compter le nombre de gouttelettes et donc de détecter la micro explosion, malheureusement pas dans la région proche de l'injecteur où la densité de gouttelette est trop importante; en effet, cette technique n'est adaptée qu'à des mesures dans des régions du spray qu'on puisse considérer comme optiquement minces. Les auteurs suggèrent une contradiction entre ces deux figures, et considèrent comme hautement probable une occurrence fréquente de micro-explosion près de l'injecteur, presque totalement occultée visuellement par une trop grande densité de gouttelettes. Le pic de température observé à cet endroit (avant les 100 premiers millimètres) pour les combustibles 1 et 2 (les plus sujets aux micro-explosions) est alors interprété comme la combustion rapide des gouttelettes plus petites, issues des micro-explosions.

Nom	fioul #0	fioul #1	fioul #2	fioul #3
Fraction d'eau	0%	28%	28%	8%
Fraction de surfactant	0%	2%	2%	2%
Temps de cisaillement	0 min.	60 min.	15 min.	60 min.
Diamètre gouttelettes eau		$\leq 3\mu m$	$\geq 5\mu m$	$\geq 5\mu m$

TAB. 1.22 – Les combustibles en émulsion utilisés [11]

Dans une autre étude, Mizutani et al. [112] utilisent un vélocimètre laser (effet Doppler) pour mesurer la vitesse des gouttelettes dans un spray d'émulsion de l'eau dans le gasoil en combustion. Le signal en provenance du vélocimètre Doppler est parallèlement utilisé d'une façon proposée par les auteurs pour mesurer le diamètre moyen des gouttelettes, grâce au théorème de Mie (*Mie scattering technique*), toutefois sans procédure de calibration et de correction, jugées comme excessivement précises pour des mesures relatives (avec et sans émulsion) destinées à mettre en évidence la micro-explosion. La flamme est à l'air libre, et d'une puissance de 3 kW.

Ils constatent un raccourcissement de la flamme d'émulsion par rapport à la flamme de gasoil

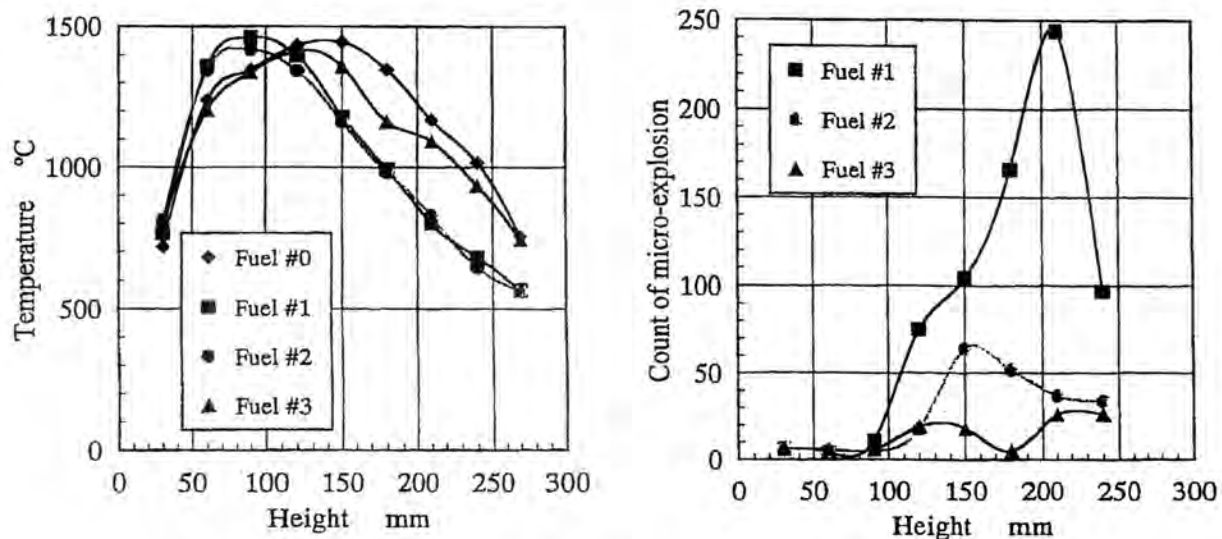


FIG. 1.47 – Comptage optique des micro-explosions et mesure de la température le long de l'axe d'une flamme d'émulsion w/o par Mizutani et al. [11] (cf. Tab. 1.23)

Fraction vol. d'eau	Viscosité dynamique à 13 °C ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	Diamètre goutt. d'eau (μm)
0%	5,43	
10%	7,18	1
20%	9,11	2 \simeq 3
30%	15,8	5

TAB. 1.23 – Les combustibles en émulsion utilisés [112]

pur. La température est également mesurée au moyen de thermocouples (Pt-Rh) insérés dans la flamme. Ces mesures de température dans la région proche de l'injecteur (7 premiers centimètres le long de l'axe, Fig. 1.48) indiquent **une température beaucoup plus élevée sur l'axe de la flamme** avec une émulsion. Sur la même figure, on constate un pic de température à l'extrémité radiale de la flamme.

Les auteurs interprètent ces températures comme une extension de la zone de combustion intense, des extrémités vers l'axe de la flamme avec une émulsion.

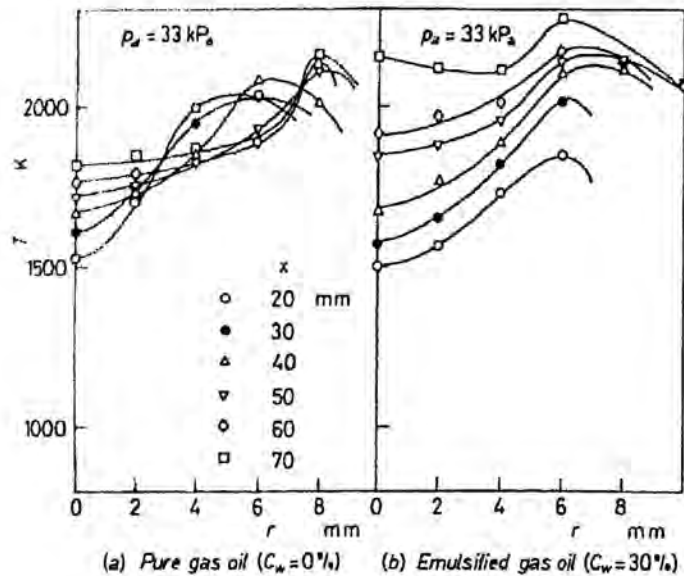


FIG. 1.48 – Mesure de la température d'une flamme (région proche de l'injection) par Mizutani et al. [112]

Xu *et al.* [36] mesurent par holographie laser le *Sauter Mean Diameter* (SMD) dans des sprays de gasoil sans combustion mais dans un environnement gazeux à haute température (723 K), avec et sans émulsion (15% d'eau). La Fig. 1.50 montre les résultats obtenus, où on constate une augmentation du diamètre moyen (SMD) le long de l'axe de la flamme, du fait de l'évaporation plus rapide des petites gouttelettes par rapport aux plus grandes. La Fig. 1.49 montre les domaines qu'ils ont retenu pour décrire le spray.

Le Tab. 1.24 montre les résultats des mesures de *Sauter Mean diameter* (SMD) dans diverses régions du spray avec et sans émulsion (15% d'eau). Toutes ces mesures de SMD résultent d'une étude statistique sur le même nombre de gouttelettes, entre 200 et 300, et leur reproductibilité a été vérifiée. Les auteurs en concluent que la fragmentation des gouttelettes due à la micro explosion dans un spray n'est pas aussi sévère que celle observée dans des expériences à la gouttelette suspendue (disparition soudaine de la gouttelette dans des gouttelettes-filles très rapidement évaporées et brûlées). Globalement, dans la majeure partie de la flamme, l'effet de la micro explosion se résume à nouveau approximativement à une diminution de 50% du SMD par rapport au combustible pur.

Rhim *et al.* [26] mesurent le SMD dans un spray d'émulsion à froid (sans flamme). En particulier, il n'y a pas de micro explosion dans ces sprays. Ils utilisent la diffractométrie laser, déconvoluée pour fournir la distribution radiale du SMD dans le spray (Fig. 1.51). Dans leurs résultats, on

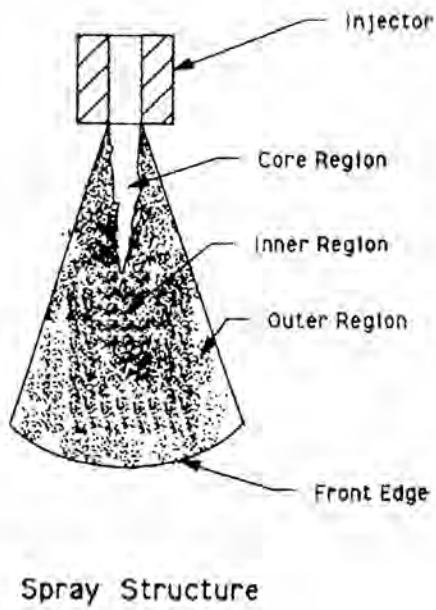


FIG. 1.49 – Division de la flamme en domaines d'intérêt par Xu et al. [36]

Région du spray	"inner-outer" regions		"front edge"	
émulsion (15% Vol. d'eau)	ϕ 3-10 μm	65 %	ϕ 3-25 μm	80%
	ϕ 40-50 μm	$\simeq 0\%$		
	inner region SMD	11,4 μm	Front edge SMD	17,9 μm
	outer region SMD	11,5 μm		
diesel pur	ϕ 3-10 μm	26 %	ϕ 15-65 μm	80%
	ϕ 10-40 μm	$\geq 70\%$		
	inner region SMD	19,1 μm	Front edge SMD	29,3 μm
	outer region SMD	24,3 μm		

TAB. 1.24 – Les mesures de SMD effectuées par Xu et al. sans combustion, mais dans un environnement à haute température, avec et sans émulsion (15% d'eau) [36]

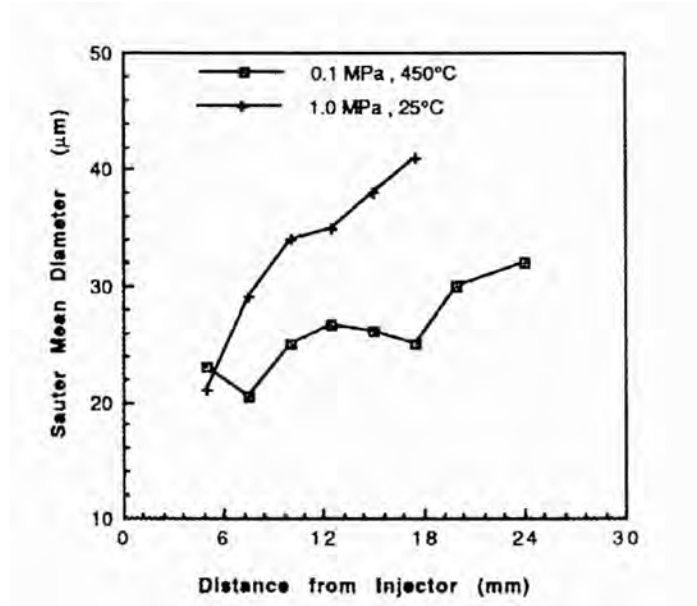


FIG. 1.50 – Mesure du SMD de long du spray d'émulsion dans un environnement gazeux à haute température, sans flamme (723 K) par Xu et al. [36]

peut voir aussi l'influence de la proportion de surfactant : une augmentation de l'ordre de 5 μm de SMD entre 1 et 3 % de surfactant. On pourrait cependant s'attendre à une influence inverse : plus de surfactant diminue la tension superficielle, permettant une augmentation de l'aire totale des gouttes, et donc une diminution de diamètre de celles-ci.

Le Tab. 1.25 récapitule les informations relatives à la constatation de la seconde atomisation dans les sprays, par moyens de mesure optiques.

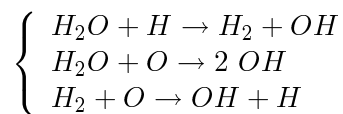
1.3.4 Effets chimiques de la présence d'eau

Dans cette partie, nous évoquons synthétiquement les effets chimiques de la présence d'eau dans la flamme.

Les effets chimiques de la présence d'eau dans la flamme

La présence d'eau dans la flamme produit des effets chimiques. Dryer [8] signale que de l'eau est produite lors des réactions de combustion, mais à un stade relativement tardif des réactions. Grâce à l'émulsification, l'eau est présente tout au long des réactions de combustion, où elle promeut la formation des radicaux hydroxyles OH, et surtout l'oxydation d'espèces précurseurs des suies [8].

Selon [113], la production de radicaux hydroxyles OH est augmentée par la présence d'eau au cours de la combustion à travers les réactions suivantes :



Information recherchée	Conclusion obtenue	Technique de mesure utilisée, référence
Lieu d'occurrence dans la flamme	Diamètre moyen dans le spray d'émulsion 20% plus large par rapport au combustible pur dans le premier tiers de l'axe de la flamme. En aval, les diamètres moyens sont similaires à 5% près	Laser + <i>Mie scattering technique</i> , Mizutani <i>et al.</i> [112]
	(Emulsion / diesel pur) : Evolution inversée de l'évolution de la distribution statistique de diamètre tout au long de l'axe de la flamme : preuve d'une diminution drastique de diamètre des gouttelettes	
	Densité de gouttelettes nettement plus élevée dans les premiers 10% de l'axe de la flamme pour l'émulsion par rapport au fioul pur, faibles différences en aval (difficulté liée à la présence de particules incandescentes)	Diffusion-polarisation laser, Mattiello <i>et al.</i> [21]
	Occurrence tout le long de l'axe de la flamme (avec 30% d'eau), mais détection impossible au début de la flamme	Caméra rapide filmant la lumière diffractée par le spray sur fond sombre, Mizutani <i>et al.</i> [11]
Effets mesurés de la seconde atomisation	A la fin de l'axe de la flamme, diminution de moitié du diamètre moyen des gouttelettes dans un spray d'émulsion par rapport au combustible pur	Diffusion-polarisation laser, Mattiello <i>et al.</i> [21]
	Diminution de moitié du SMD dans un spray d'émulsion par rapport au combustible pur, partout dans la flamme	Holographie laser, Xu <i>et al.</i> [36]
	Inversion de l'évolution radiale du SMD avec un spray d'émulsion par rapport au combustible pur	Vélocimètre laser Doppler avec signal modifié par Mizutani <i>et al.</i> [11] et diffraction laser (Malvern) par Rhim <i>et al.</i> [26]

TAB. 1.25 – Tableau récapitulatif des lieux d'occurrence et des effets mesurés de la seconde atomisation, effet statistique des micro explosions individuelles

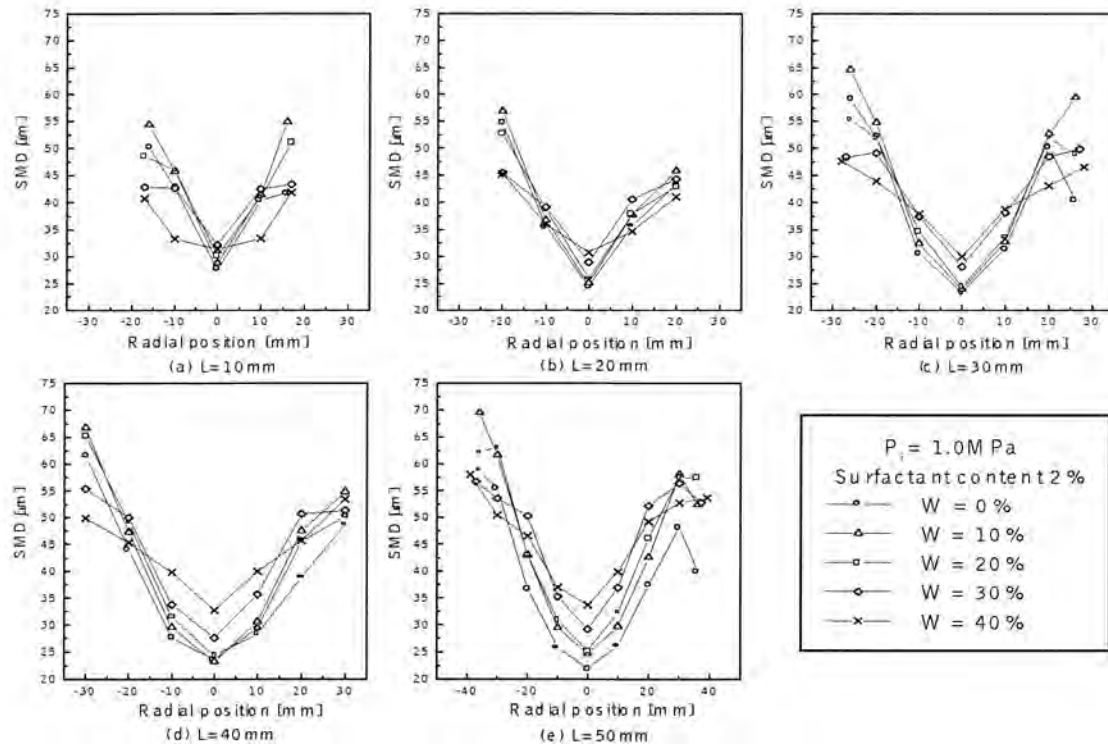
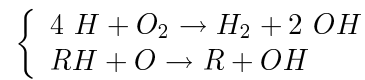
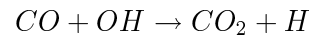


FIG. 1.51 – Mesure du SMD et déconvolution radiale (diffractométrie laser Malvern) par Rhim et al. [26]

La première de ces 3 réactions ne dépend pas de l'oxygène disponible dans la flamme. Généralement le manque d'oxygène à divers endroits de la flamme conduit les 2 autres à être moins intenses, tout comme les réactions de formation des radicaux hydroxyles suivantes [8] :



La présence d'eau, grâce à une formation accrue de radicaux hydroxyles OH en l'absence d'oxygène disponible, permet une oxydation accrue du monoxyde de carbone CO dans la réaction suivante [113] :



1.4 La formation des polluants et les moyens de mesure de leur concentration

Dans cette section, les mécanismes de production des polluants gazeux (CO et NOx) sont brièvement exposés. Puis nous détaillons également les processus physico-chimiques menant à l'émission de résidus carbonés solides (particules) par une flamme de fioul lourd. L'accent est mis sur les cénosphères, qui sont produites en majorité dans la combustion des fiouls lourds. Nous présentons également les différents moyens existant pour mesurer leur concentration, dont la granulométrie "Laser Light scattering" utilisée dans ce travail de thèse, en annexe E.

1.4.1 Les polluants gazeux : oxydes d'azote NOx et monoxyde de carbone CO

Les oxydes d'azote (NO_X) regroupent les molécules NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 . A l'échappement d'une flamme de fioul lourd, les NO_X seront à $\simeq 95\%$ des NO [114].

Les oxydes d'azote (NO_X) sont formés selon deux mécanismes principaux dans les flammes de combustible liquide [114] : les NO_X "thermiques" et les NO_X "prompts". On y ajoute les NO_X dus à la composition chimique du combustible, lorsque celui-ci contient une proportion significative d'azote N , ce qui n'est pas le cas du fioul lourd.

Pour les NO_X thermiques, le mécanisme de Zeldovich étendu (Eq. 1.53 [115]) est utilisé. Il est actif surtout pour une combustion proche de la stoechiométrie, à des températures élevées ($\geq 1600^\circ C$) [116]. En effet, certaines de ces réactions intermédiaires ont une énergie d'activation élevée [117], d'où une influence significative de la température.



D'après De Soete [118], le taux local de formation des NO_X prompts ($R_{NO,P}$) est le suivant (mécanisme de Fenimore Eq. 1.54), où f_C est un facteur de correction, fonction du facteur d'air et du type de combustible [116]. Les NO_X prompts sont dus à une réaction chimique entre le diazote de l'air et les molécules d'hydrocarbures. Par conséquent, leur formation est présumée là où le combustible est en excès.

$$R_{NO,P} = f_C [O_2]^\alpha [N_2] [\text{fuel}] AT^\beta \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (1.54)$$

Le monoxyde de carbone CO est une espèce intermédiaire de certaines réactions de combustion des hydrocarbures en général (Eq. B.3) et à ce titre, il est émis lors d'une combustion incomplète.

1.4.2 Les résidus carbonés solides : Cénosphères et suies

La combustion des fiouls lourds génère des polluants *solides* notamment composés de carbone. Leur taille s'échelonne typiquement entre 10 nm et 500 μm . Ce sont des résidus carbonés de la combustion diphasique généralement nommés "particules".

Deux sortes de résidus carbonés sont formées lors de la combustion de gouttelettes d'hydrocarbures lourds. Ces deux sortes de particules (les suies et les cénosphères) sont formées par des processus différents [30]. Ces résidus carbonés ont pour formule chimique $C_nH_mO_p$ [41].

- **Les suies :** les suies (*soot*) sont formées en phase gazeuse par des réactions de *craquage*, et sont de taille submicronique (ordre de taille : entre 10 nm et $\simeq 1 \mu m$) [30]. Elles sont formées dans la combustion des gouttelettes de fioul lourd, comme dans la combustion des produits pétroliers distillés comme le gasoil [30]. Ces réactions de craquage sont gouvernées par la température et ne nécessitent pas d'oxygène. Elles consistent en un raccourcissement et une décomposition des chaînes d'hydrocarbures. Ainsi, le craquage d'un alcane produit un mélange d'alcane de plus petite taille et d'hydrocarbure insaturé (alcène). Par exemple :



L'Eq. 1.55 est la décomposition, sous l'effet de la chaleur δQ , de *n*-heptane en *n*-pentane et en éthylène (un alcène). Souvent ces réactions se combinent et se ramifient à partir d'un même hydrocarbure, par exemple la décomposition de l'hexane (C_6H_{14}) est montrée Fig. 1.52.

- **Les cénosphères :** les cénosphères (*coke particles*) sont formées par des réactions de *coking* dans la gouttelette liquide, et ont un diamètre entre 5 et 50 μm [30]. Le terme *coking* est traduit par pyrolyse : processus thermique de transformation des hydrocarbures lourds. Ces processus sont gouvernés par la température, dans un combustible liquide au point d'ébullition élevé la cokéfaction peut donc s'opérer. Le *coking* désigne un ensemble de réactions de craquage en phase liquide, aboutissant à du coke. Le *coke* désigne du carbone sous forme solide, d'où l'hydrogène a été presque totalement extrait. Dans la combustion d'un fioul lourd, les cénosphères représentent typiquement plus de 95% en masse de la totalité des résidus carbonés formés [30].

Ainsi les résidus carbonés, cénosphères et suies, sont généralement collectés dans la flamme et dans l'échappement. Cependant ce ne sont pas des produits des réactions de combustion proprement dites. Les réactions de *cracking* qui les produisent sont endothermiques. On assimile donc les résidus carbonés à des *hydrocarbures imbrûlés*, ce qui revient à considérer que les réactions de craquage font partie des nombreuses réactions intermédiaires de la combustion [41]. Cependant la fraction des hydrocarbures lourds initialement présents impliquée dans le *cracking* peut aller jusqu'à 13% en masse [53]. Nous verrons ci-après que la phase dispersée d'eau constitue un puit thermique limitant ces réactions de *cracking*, et donc la formation de ces résidus carbonés.

On considère généralement que la formation de la cénosphère dans la gouttelette liquide intervient assez tard dans la durée de la flamme de diffusion. Marrone *et al.* [38], à partir de leurs résultats expérimentaux, affirment que les réactions qui transforment l'hydrocarbure liquide en matériau solide ne sont pas significatives avant les derniers 10 % de la durée totale de combustion de cette gouttelette. Cependant, il affirme également que durant les premiers 90% de sa durée totale de combustion, une particule *coke* dite "immature" est formée dans la gouttelette. Urban *et al.* [53] ont observé la combustion de gouttelettes de fioul pur en chute libre, et ont observé les étapes suivante portées sur la Fig. 1.53. Trois gouttelettes y sont présentes en même temps dans la colonne. Les réactions de craquage y occupent $\simeq 10$ % de la durée totale de combustion de la gouttelette.

Les réactions de craquage à l'origine de la cénosphère réduisent de fait le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes hydrocarbonées (Eq. 1.55). Lorsque ce nombre descend en-dessous de

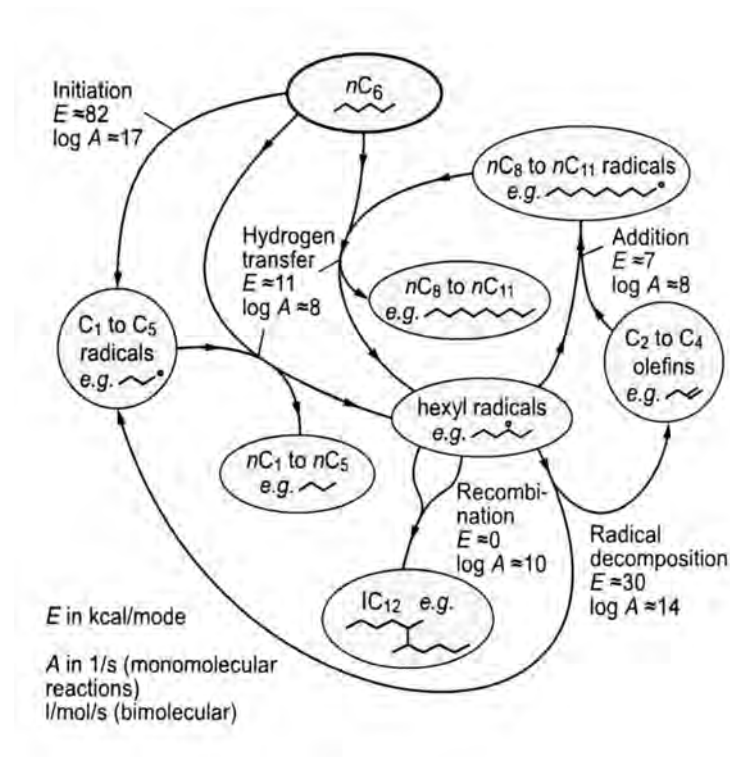


FIG. 1.52 – Le "cracking" de l'hexane à 350 °C - Kressmann et al., 1990

5 à pression atmosphérique, il s'agit d'espèces gazeuses (méthane, éthane, propane, butane) qui sont éjectés de la gouttelette à la fin de sa durée totale de combustion. Ces éjections de gaz sont à l'origine de la structure poreuse des cénosphères [38], photographiée Fig. 1.54. Ces multiples orifices observés dans la cénosphère sont désignés par le terme *blowholes*, qui exprime à la fois le caractère poreux de la cénosphère et leur création par un flux important de gaz.

Egalement, le phénomène de *disruptive burning* (annexe F), même d'intensité faible, imperceptible visuellement, peut intervenir au cours de la combustion et contribuer à la formation des *blowholes*, si toutefois une fraction d'hydrocarbure plus volatil est présente.

Urban et Dryer [119] ont observé la combustion de gouttelettes de fioul pur en *drop tower*. Ils signalent que, juste avant l'extinction de la flamme de diffusion en phase gazeuse, le processus d'évaporation vers celle-ci, jusque-là continu au cours du temps, devient soudain perturbé par des vaporisations brusques. Ils supposent que ces brusques évaporations sont à l'origine de la structure poreuse des cénosphères. La structure poreuse d'une cénosphère est également montrée par la photographie d'une coupe de cénosphère Fig. 1.55.

Généralement, au cours de la combustion ce sont les composants les moins volatils qui restent dans la gouttelette liquide et subissent les réactions de craquage produisant une cénosphère [30]. Ainsi, la Fig. 1.56 montre l'évolution schématique du diamètre d'une gouttelette d'hydrocarbure lourd, avec la combustion d'une cénosphère solide à l'issue de la combustion de la gouttelette liquide.

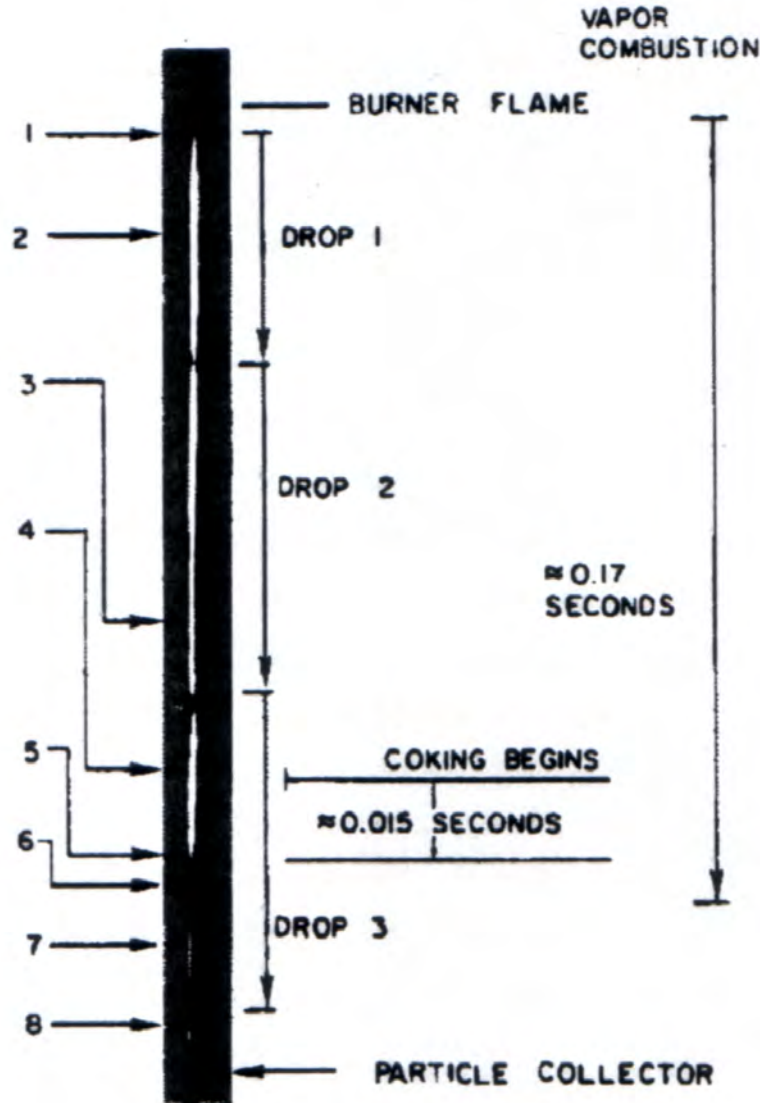


FIG. 1.53 – Observations de Urban et al. [53] pour des gouttelettes de fioul pur de $450\ \mu\text{m}$ de diamètre initial. Etapes successives :

- 1/Ignition en phase gazeuse.
- 2/Formation d'une flamme de diffusion sphérique.
- 3/Flamme de diffusion mécaniquement perturbée par des évaporations internes à la gouttelette.
- 4/Flamme de diffusion perturbée par des évaporations et du **coking** internes à la gouttelette.
- 5/La flamme de diffusion s'éteint.
- 6/La surface de la cénosphère est exposée à l'oxygène.
- 7/La combustion de la cénosphère est amorcée : elle émet une lumière brillante à sa surface.
- 8/La cénosphère est récupérée et refroidie pour cesser son oxydation (= "quenched").

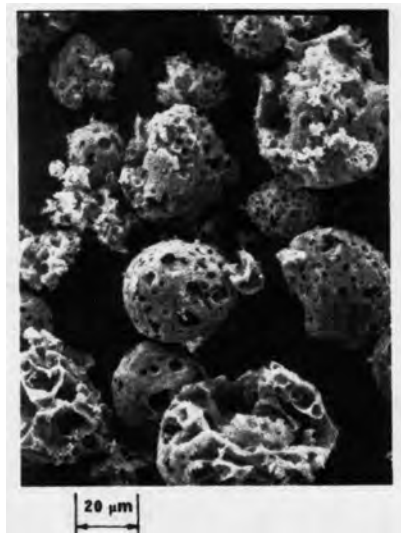


FIG. 1.54 – Une photographie au microscope électronique de cénosphères montrant leur structure poreuse, parsemée d'une multitude de "blowholes"

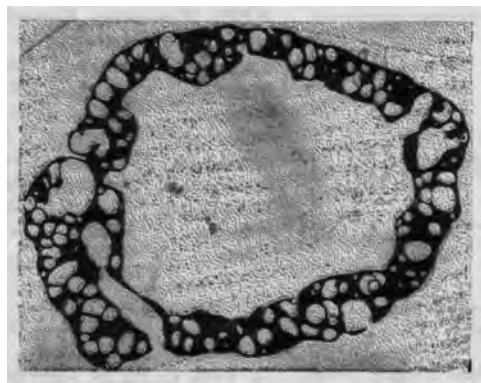


FIG. 1.55 – Une photographie d'une coupe de cénosphère laissant voir sa structure interne

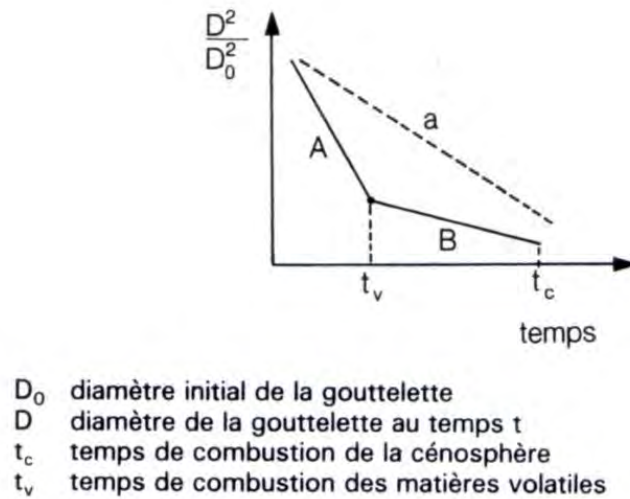


FIG. 1.56 – Evolution du diamètre d'une gouttelette de combustible [41]
 Fioul domestique : droite (a) Fiouls lourds : droite (A-B)

1.4.3 Les cénosphères

Il faut distinguer 2 stades successifs [53] :

- La production de la cénosphère
- L'oxydation de la cénosphère

La production des cénosphères dans le fioul

Dans cette partie, nous décrivons des mesures effectuées sur les combustibles similaires au fioul lourd et nous expliquons leur signification par rapport à la formation des cénosphères, considérée totalement à part de leur oxydation, partielle ou totale, dans la flamme. Durant la formation de la cénosphère décrite précédemment, la gouttelette de fioul est au centre d'une flamme de diffusion (cf. Fig. 1.30), dans un environnement gazeux de température élevée (ordre de grandeur $\simeq 2000$ K) et dépourvu en oxygène. C'est pourquoi l'environnement de combustion (température en phase gazeuse, facteur d'air etc.) n'a qu'une influence limitée sur la gouttelette liquide lors de cette phase de formation de la cénosphère [37].

Le "Coke Formation Index" (CFI)

Urban *et al.* [37] proposent de quantifier pour chaque fioul la possibilité de formation des cénosphères, par un indice nommé *Coke Formation Index* (CFI). Ils fournissent cette mesure pour 41 combustibles différents. Marrone *et al.* [120] avaient proposé cette mesure auparavant.

Ils utilisent une installation où les gouttelettes tombent en chute libre (appelée à nouveau *Drop Tower*) reproduite Fig. 1.57. Celles-ci ont un diamètre initial de $500 \mu m$. 41 combustibles différents sont testés. La sonde de prélèvement utilise de l'azote liquide pour refroidir les cénosphères

collectées, afin de bloquer leur oxydation. Les gaz issus de la flamme de diffusion sont balayés loin de la gouttelette par ce flux d'azote, pour éviter le dépôt de suies sur la cénosphère formée. Les auteurs insistent particulièrement sur le fait que leur mesure du CFI tient compte de la séparation entre la production et l'oxydation des cénosphères.

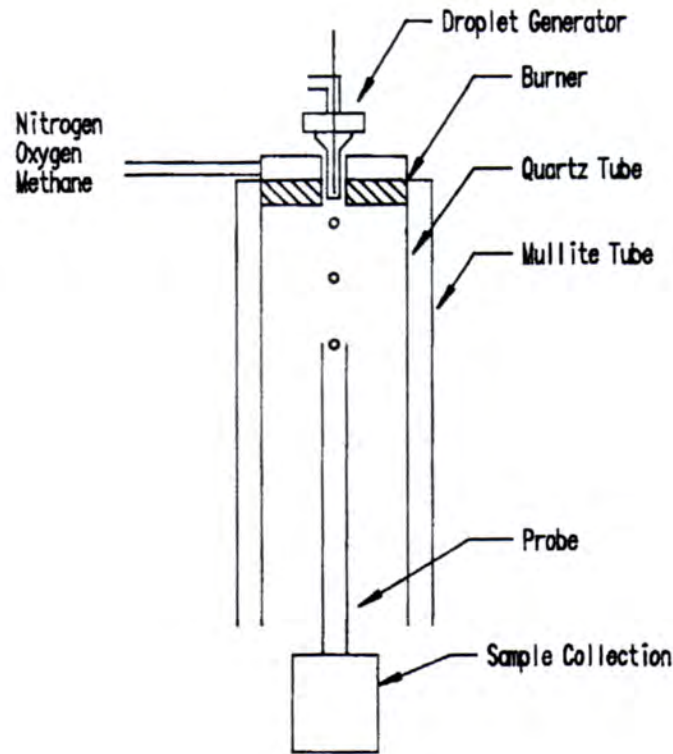


FIG. 1.57 – L'installation "drop tower" utilisée par Urban et al. [37] pour mesurer le CFI.

Leur mesure donne également des informations sur la taille, la morphologie et la composition chimique des cénosphères produites par les combustibles testés. Cependant l'indice CFI consiste dans le rapport suivant (Eq. 1.56) :

$$CFI = \frac{\text{masse de la cénosphère totalement formée et non oxydée}}{\text{masse de la gouttelette de fioul initiale}} \quad (1.56)$$

Urban et al. [37] insistent surtout sur la principale difficulté rencontrée dans la mesure du CFI : la nécessité de collecter et refroidir la cénosphère au moment de l'extinction de la flamme de diffusion en phase gazeuse (*Vapor phase burnout* ou VPBO). Le point de *Vapor Phase Burnout* (VPBO) est celui où la combustion de la flamme de diffusion en phase gazeuse s'éteint. Ce point est aisé à identifier visuellement à la fin de la traînée lumineuse autour de la gouttelette. Les cénosphères sont collectées dans l'installation Fig. 1.57 au point de VPBO, et avant le point où l'ignition de la cénosphère était habituellement constatée. Afin d'éliminer toute confusion entre suies et cénosphères, les produits issus de la flamme de diffusion sont le plus possible éloignés de la gouttelette, afin d'éviter que les suies ne se déposent sur la cénosphère.

Exprimons le rapport de masse Eq. 1.56 en considérant une cénosphère constituée d'une coquille poreuse similaire à celle photographiée en coupe Fig. 1.55. Nous allons tenir compte du fait

qu'elle est poreuse. τ est donc l'épaisseur de cette coquille, ce n'est pas son épaisseur *réelle* mais celle qu'aurait une coquille de mêmes dimension, densité et masse si elle n'était pas poreuse :

$$CFI = \frac{(\rho_c \pi D_c^2 \tau)_{t=VPBO}}{\rho_f \frac{4}{3} \pi \frac{D^3}{8}} = 6 \frac{(D_c^2 \rho_c \tau)_{t=VPBO}}{\rho_o D_o^3} \quad (1.57)$$

Sont reproduits ici (Tab. 1.26) les résultats pour 3 fiouls lourds différents (A, B, C) :

Fioul	CFI (Eq. 1.56)	$\rho_C \tau \left(\frac{\mu g}{mm^2} \right)$	% Asphaltènes	$\frac{C}{H}$
A	0,041	14	7,04	7,09
B	0,045	17	2,6	7,25
C	0,082	11	10,35	8,45

TAB. 1.26 – Mesures du CFI in [37, 53]

D'après les mesures effectuées par Marrone *et al.* [38], ainsi que par Urban et Dryer [37, 53] sur des gouttelettes entre 400 et 600 μm de diamètre, le CFI n'est pas influencé par le diamètre initial de la gouttelette de fioul lourd.

Influence de la composition du fioul

La Fig. 1.56 se résume par l'idée suivante : la production de cénosphères est uniquement le fait des fiouls lourds, les combustibles plus volatils en sont totalement exempts.

Marrone *et al.* [38] ont mesuré la masse des cénosphères produites (et non le CFI) pour différents mélanges de combustibles. Ils ont fait varier le contenu en *atmospheric residual oil* (similaire au fioul lourd) dans un combustible au point d'ébullition plus bas. La variation quasi-linéaire de la masse des cénosphères selon la masse de fioul lourd initialement contenu (Fig. 1.58) indique que celui-ci est bien le seul responsable de la formation des cénosphères.

Influence de la teneur en asphaltènes

La teneur en asphaltènes a une influence significative sur la combustion des gouttelettes liquides et sur la formation des résidus carbonés [12, 37, 38, 105].

Urban [37] a mesuré le CFI de différents fiouls par rapport à leur contenu en asphaltènes. Dans l'ensemble, un coefficient de corrélation de 0,89 a été observé entre la teneur en asphaltène et la mesure du CFI. Le lien entre ces deux mesures est donc considéré comme probant. La régression linéaire de la Fig. 1.59 illustre cette dépendance :

Marrone *et al.* [38] ont observé les résultats suivants avec des gouttelettes de fioul pur de même diamètre initial : la masse des cénosphères formées de fioul à 0% d'asphaltènes est 42% de celle de cénosphères formées de fioul provenant directement de la distillation (avec un contenu en asphaltène). De plus, le ratio du diamètre de la cénosphère contre le diamètre initial de la gouttelette est 0,33, ce qui n'est que très faiblement en-dessous des 0,36 obtenus pour le fioul avec asphaltènes. De cette diminution de la masse sans diminution de la taille, Marrone *et al.* [38] concluent que les cénosphères produites de gouttelettes de fioul sans asphaltènes ont une structure moins dense, c'est-à-dire plus fragile.

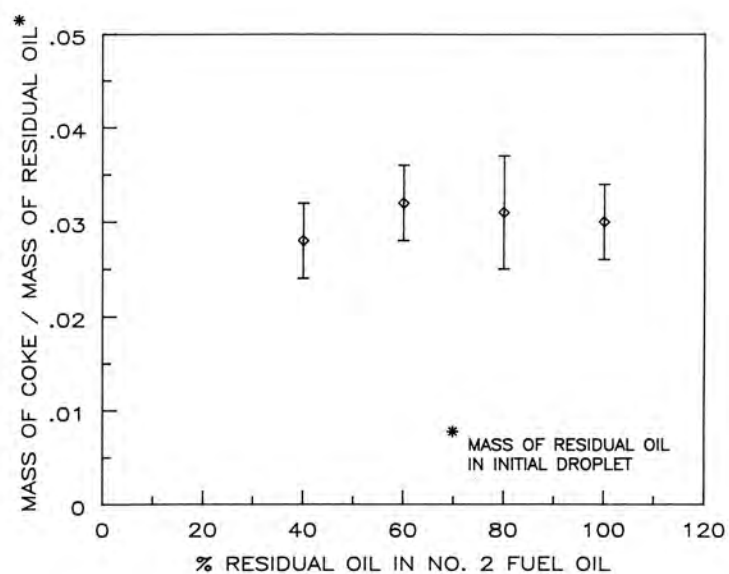


FIG. 1.58 – *Ratio des masses de céosphères produites sur la masse de fioul lourd initialement contenu dans la gouttelette, en fonction de la fraction initiale de celui-ci dans la gouttelette [38]*

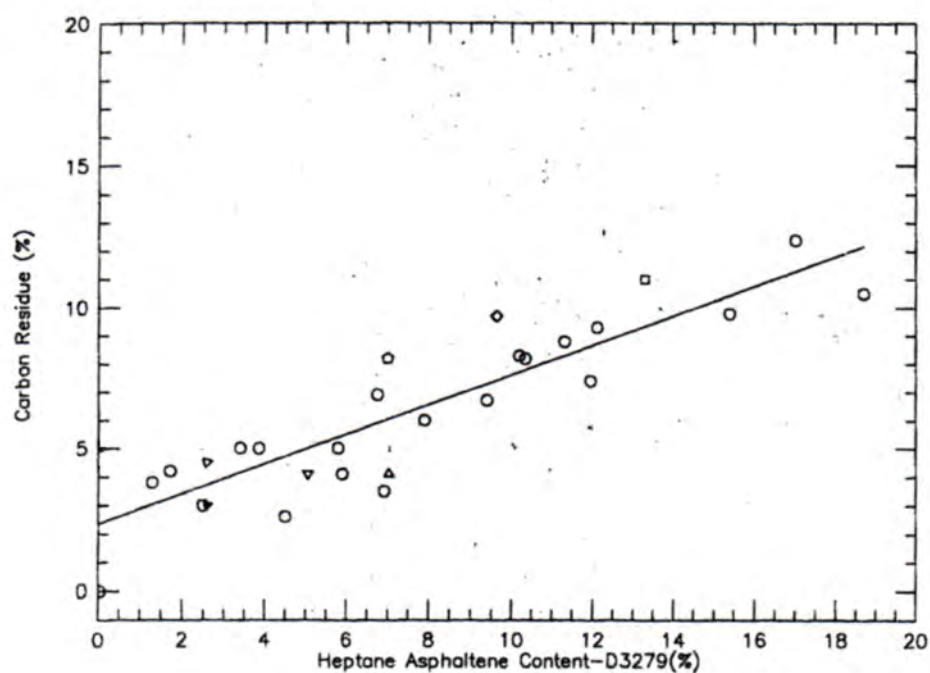


FIG. 1.59 – *Influence du contenu en asphaltènes du fioul [37] - les symboles ponctuels représentent les mesures du CFI pour différents fiouls. La droite représente une régression linéaire par la méthode des moindres carrés (paramètre $R^2 = 0,76$)*

De même, Jacques *et al.* [12] signalent qu'entre du fioul pur à 0,36% d'asphaltènes et 5% d'asphaltènes, les cénosphères produites ont de faibles différences de diamètre (40 μm avec 0,36% d'asphaltènes et 50 μm avec 5% d'asphaltènes).

Le processus d'oxydation des cénosphères

Une fois les cénosphères formées, leur processus d'oxydation peut avoir lieu. De fait, dans un spray la quantité et la masse de cénosphères est différente selon l'endroit de la flamme où on les a collectées [21].

Urban *et al.* [53] ont produit des images (microscope électronique) des cénosphères collectées à différents stades de leur oxydation (Fig. 1.60). On observe ainsi qu'au cours de leur oxydation (stades successifs (A), (B) et (C)) les cénosphères ont de plus en plus de pores, et que ceux-ci sont plus larges. Sur ces trois photographies qui ne représentent pas la même cénosphère, on constate qu'en (C), on observe nettement plus de pores, plus larges qu'en (B) et qu'en (A). La taille des cénosphères n'a cependant pas significativement diminué. Urban *et al.* [53] en concluent que le processus d'oxydation des cénosphères se fait par une augmentation du nombre et du diamètre de leurs pores, plus que par une diminution de leur taille. Cependant la taille initiale de la cénosphère a une influence significative sur sa durée totale d'oxydation. Une diminution de taille initiale de gouttelette, y compris par seconde atomisation, entraîne une diminution de taille de la cénosphère produite, qui verra alors sa durée totale d'oxydation diminuée [38].

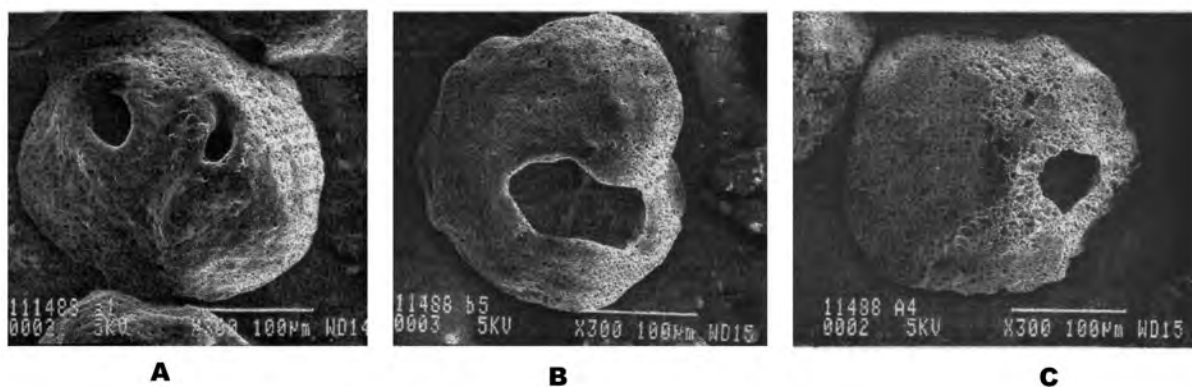


FIG. 1.60 – Photographies au microscope électronique de cénosphères collectées 0,5 (A) , 2 (B) et 5 cm (C) après le point de VPBO [53]

L'influence de la micro explosion

Kadota *et al.* [95] rappellent que la micro explosion, en abrégant la durée de vie de la gouttelette de fioul lourd liquide, diminue le temps disponible pour la formation de la cénosphère à l'intérieur de celle-ci. On rappelle que la formation de la cénosphère dans une gouttelette de fioul pur s'intensifie dans les derniers 10% de sa durée de combustion (cf. §.1.4.2).

Sjögren [30] explique qu'affiner le diamètre des gouttelettes à l'injection n'est pas une approche économiquement rentable pour réduire les cénosphères. Par exemple, Butcher [96] augmente la pression à l'injection d'un facteur 5, ce qui n'aboutit à diminuer le diamètre moyen (SMD) et les résidus carbonés que de 50%. En particulier, Sjögren ajoute que lorsque les propriétés du fioul le

rendent susceptible de former des cénosphères (ce qui est précisément le cas des fiouls lourds), les efforts pour affiner l'atomisation sont économiquement inutiles, et que l'émulsification s'impose alors comme une solution préférable. De même, Law [13] rappelle que la micro explosion ne se produit qu'avec des fiouls au point d'ébullition suffisamment élevé. D'où la conclusion qu'il en tire : l'émulsification est adaptée à des fiouls lourds émetteurs notoires de particules.

Il est expliqué plus haut que les réactions de craquage à l'origine des cénosphères sont endothermiques. L'eau constitue aussi un puits thermique, surtout lors de sa vaporisation. En effet, sa chaleur latente a une valeur plus élevée que le fioul (*9 fois plus à pression atmosphérique et à 450 K*) au détriment des réactions de craquage qui forment les cénosphères [12].

Dryer [8] rappelle que, comme pour les gouttelettes liquides, la seconde atomisation répartit une même masse de cénosphères formées en un nombre plus grand de cénosphères à oxyder, offrant plus de surface à l'oxygène (Fig. 1.61 image (C)). A supposer que la gouttelette initiale d'émulsion n'ait pas formé elle-même de cénosphère (absence de flamme de diffusion jusqu'à la micro explosion), ceci peut expliquer une durée totale de combustion des cénosphères plus courte. De même, Jacques *et al.* [12] signalent qu'entre du fioul pur à 5% d'asphaltènes et ce même fioul en émulsion avec 15% d'eau, les cénosphères collectées sont plus petites et ont une structure plus ouverte.

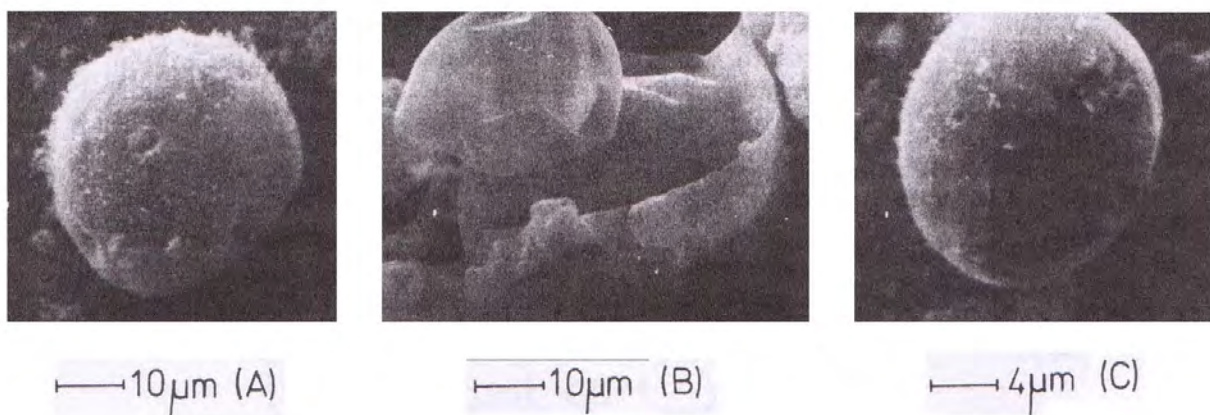


FIG. 1.61 – Photographies au microscope électronique de cénosphères [12]

Ocampo-Barrera *et al.* [23] mènent une campagne d'essais à la gouttelette suspendue pour observer les effets de la micro explosion des émulsions sur la combustion des résidus carbonés. En appliquant le même critère à l'évolution de température des gouttelettes, ils déterminent l'instant d'ignition et d'extinction des cénosphères formées dans la gouttelette liquide (Tab. 1.27).

Afin de préciser quels indicateurs permettent de détecter les instants d'ignition et d'extinction d'une cénosphère, Dryer [119] (cf. également Fig. 1.53) décrit les étapes observées dans la combustion d'une gouttelette de fioul pur en *Drop Tower* :

- Le point de *Vapor Phase Burnout* (VPBO) défini précédemment.
- Un intervalle non lumineux est observé avant que l'oxydation de la cénosphère ne commence.
- l'oxydation de la particule produit une traînée moins lumineuse que celle de la flamme de diffusion de la gouttelette liquide.

En outre, les cénosphères issues d'une gouttelette d'émulsion sont totalement oxydées en un

temps plus court (Tab. 1.27).

Gouttelette initiale	Cénosphère (durée totale de combustion)
Fioul pur	875 ms
Fioul + émulsion 10% d'eau	760 ms
Fioul + émulsion 25% d'eau	660 ms

TAB. 1.27 – Résultats d'Ocampo-Barrera et al. (2001) [23]

Pour expliquer cette différence de durée de combustion, observons la morphologie des céno-sphères avec et sans micro explosion sous des conditions identiques (Fig. 1.62). On remarque de plus larges pores pour celle issue de l'émulsion. Ces plus larges pores (stucture plus fragile) contribuent à augmenter l'aire de l'interface céno-sphère/air et donc à accélérer leur combustion par rapport à celles issues d'un fioul pur.

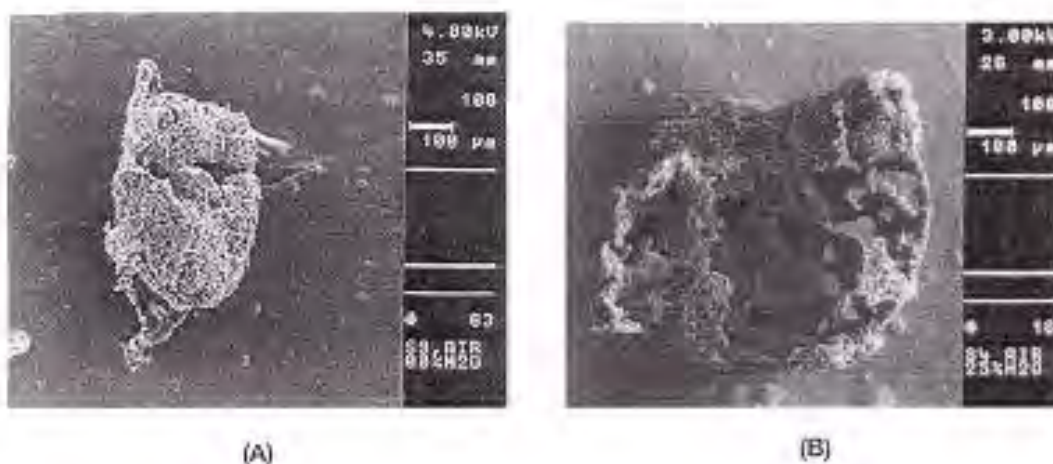


FIG. 1.62 – Cénosphères issues de la combustion (A) de fioul pur, (B) de 25% d'émulsion de l'eau dans le fioul [23]

Dryer [35] a réalisé des expériences sur la réduction des résidus carbonés dans des sprays de brûleurs (tout-venant : suies comme céno-sphères), en utilisant des émulsions de 5% d'eau dans le fioul. Lorsque les résidus carbonés étaient effectivement réduits, la réduction la plus significative était constatée dans la tranche de distribution de taille au-delà de $10\text{ }\mu\text{m}$, c'est-à-dire les plus grandes. Il interprète cette réduction dans une gamme de hauts diamètres comme un indicateur d'occurrence de la micro explosion dans le spray.

Des résultats disponibles dans la littérature montrent la réduction des résidus carbonés avec des émulsions par rapport au combustible monophasique (Tab. 1). Mattiello *et al.* [21] ont observé un changement dans la distribution de taille des résidus carbonés, en utilisant une émulsion de 20% d'eau dans le fioul par rapport à un fioul pur (Fig. 1).

Le résultat suivant a été choisi (Fig. 1.63 [30]) pour résumer l'effet de l'émulsification sur la réduction des émissions de céno-sphères.

Pour conclure, le Tab. 1.4.3 récapitule les apports de différents auteurs sur les processus de formation et d'oxydation des céno-sphères.

	Formation de la cénosphère	Oxydation de la cénosphère
Composition du fioul	Influence déterminante : le CFI dépend du contenu en asphaltènes (Fig. 1.59), il est également sensible au point d'ébullition, lui-même lié à la longueur des chaînes hydrocarbonées (Fig. 1.58)	Influence non maîtrisée : des métaux déposés sur la cénosphère joueraient un rôle catalyseur dans son oxydation [8] - La structure plus ou moins fragile des cénosphères est sensible au contenu en asphaltènes [38], elle influe sur la durée de leur oxydation
Environnement de combustion (facteur d'air et température de l'oxydant, concentration en oxygène, etc.)	Peu d'influence : la gouttelette étant systématiquement dans un environnement de flamme de diffusion pauvre en oxygène, à température de flamme [37]	Influence déterminante : Leur oxydation est sensible à la présence d'oxygène, comme l'indique la couleur de la flamme [53]
Diamètre initial de la gouttelette	Très peu d'influence, le CFI restant constant quel que soit le diamètre initial de la gouttelette pour un même fioul [37, 38, 53]	Influence déterminante : une diminution de taille initiale de gouttelette (y compris par seconde atomisation) entraîne une diminution de taille de la cénosphère produite, qui verra alors sa durée totale d'oxydation diminuée (Tab. 1.27)
Emulsification avec l'eau	Influence déterminante : Chaleur latente de l'eau = puit thermique au détriment des réactions de craquage qui forment les cénosphères [12] La (ou les) micro explosion(s) élargissent leurs pores par rapport à celles issues d'un fioul pur (Fig. 1.62)	Influence déterminante : Leur morphologie à pores plus larges que celles issues d'un fioul pur accélère leur oxydation (Fig. 1.62)

TAB. 1.28 – *Récapitulatif des cénosphères*

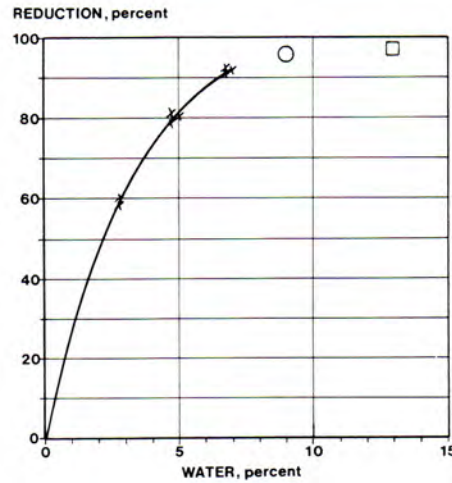


FIG. 1.63 – La réduction des cénoosphères collectées dans l'échappement d'un brûleur en fonction de la fraction d'eau dans l'émulsion, par rapport à un fioul pur [30]

X : injecteur à coupelle rotative, débit de fioul brûlé : 350 kg/h, résidus carbonés sans émulsion : 2 à 3 g/kg de fioul

O : injecteur à pulvérisation mécanique (Fig. 1.22), débit de fioul brûlé : 150 kg/h, résidus carbonés sans émulsion : 3,5 g/kg de fioul

□ : double injecteur à pulvérisation mécanique, débit total de fioul brûlé : 1400 kg/h, résidus carbonés sans émulsion : 3 à 3,5 g/kg de fioul. Utilisation d'un fioul lourd signalé comme producteur notoire de résidus carbonés

1.4.4 Les suies

A la différence des cénoosphères, les suies sont des résidus carbonés submicroniques formés et oxydés en phase gazeuse. Leur taille est comprise entre 10 et 40 nm, et elles s'agrègent en particules de l'ordre du micromètre. Il est donc plus difficile de les étudier. Cependant quelques faits nous aident à comprendre ce qui les influencent.

La formation accrue de radicaux hydroxyles OH (due à la présence d'eau, cf. §.1.3.4) aboutit à une oxydation accrue des précurseurs des suies en phase gazeuse [95].

La plupart des auteurs s'appuient sur la mesure du transfert radiatif depuis la flamme pour en déduire des variations dans la quantité de suie. En effet Ballester et al. [97] présentent quelques-uns des mécanismes contradictoires augmentant ou diminuant la température de flamme : Moins de suies diminue l'émissivité globale de la flamme, qui garde donc de l'énergie thermique et voit sa température T augmenter. Le rayonnement thermique étant proportionnel à T^4 , ce rayonnement va alors augmenter, diminuant la température de flamme.

Au cours d'expériences en *Drop Tower*, Lasheras et al. [14] signalent une différence entre le fioul pur et celui en émulsion (avec occurrence de micro explosion) dans la couleur observée de la flamme, indiquant selon eux une baisse de la *formation* des suies. Signalons en effet que Sangiovanni et Dodge [121] affirment à partir de mesures d'émission spectrale, qu'une couleur de flamme jaune intensément brillante résulte de la *formation locale de suies en phase gazeuse*.

Voici les observations de Lasheras *et al.* [14] pour des gouttelettes en *Drop Tower* :

- Juste après la production d'une très éphémère (5 ms) région de lumière jaune, le fioul en émulsion émet une lumière bleue pâle jusqu'au déclenchement de la micro explosion. Après la micro explosion, la lumière est jaune sur une durée très courte (1/30 s), puis toute émission lumineuse (visible à l'oeil) cesse.
- Le fioul pur en combustion émet immédiatement une lumière jaune intensément brillante, et seulement un court instant de lumière bleue pâle à la fin de la combustion. L'oxydation de la cénosphère s'accompagne d'un "flash" de lumière jaune brillante.

Dryer [8] signale que la durée totale de combustion plus courte des fiouls en émulsion par rapport aux fiouls purs permet aux suies d'être d'avantage oxydées avant la fin de la chambre de combustion, ce qui diminue leur dépôt sur les parties froides en aval (tubes de chaudière, etc.). Ces suies étant de taille submicronique, l'encrassement qu'elles produisent au cours d'une longue durée de combustion est particulièrement infiltré et tenace par rapport aux cénosphères, plus grandes. Cependant, s'agissant strictement des fiouls lourds, les suies sont produites en quantité moindre : Typiquement 95% de la masse des résidus carbonés sont constitués de cénosphères [30].

Gollahalli et Nasrullah [72] indiquent que selon les travaux de Kunimoto [122], le rayonnement thermique issu d'une flamme est approximativement quatre fois plus important en provenance des suies qu'en provenance d'espèces gazeuses. La baisse de l'émission thermique mesurée (Fig. 1.64) est donc, selon eux une manifestation de la baisse des émissions de suies avec le contenu en eau de l'émulsion.

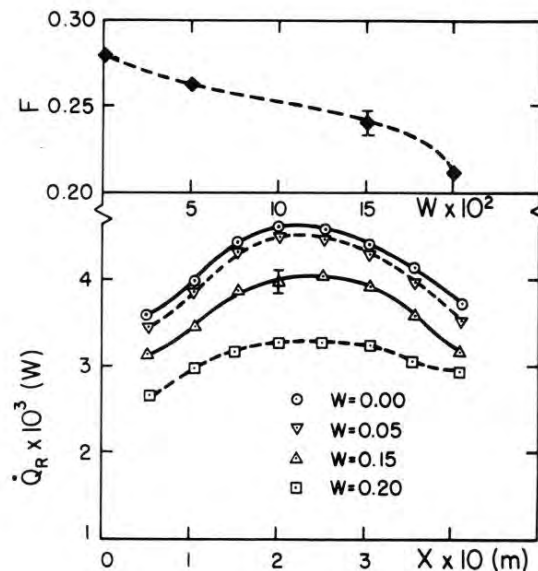


FIG. 1.64 – La baisse du rayonnement thermique en fonction du contenu en eau d'une émulsion de fioul lourd à différentes longueurs (X) sur l'axe de la chambre de combustion [72]

Chapitre 2

Le modèle de "couches de sphères"

Ce chapitre présente le modèle en "couches de sphères" d'une gouttelette d'émulsion pour la prédiction de son délai de micro explosion, un objectif non rencontré dans l'état de l'art bibliographique du chapitre précédent. Après la présentation et la validation du modèle instationnaire des transferts thermiques dans la gouttelette d'émulsion et à sa surface, un critère de micro explosion est défini. La prédiction du délai de micro explosion qui en résulte est enfin confrontée à des résultats expérimentaux dans une installation du type "Drop Tower" dans 27 cas différents, tant par les paramètres de combustion que dans la formulation de l'émulsion.

L'objectif du modèle

Notre but est de modéliser une gouttelette d'émulsion de l'eau dans le fioul lourd (simplement nommé *fioul* dans tout ce qui suit), pour prédire son délai de micro explosion. Celle-ci étant causée par la rupture de l'état liquide métastable de l'eau en phase dispersée de l'émulsion, on souhaite prédire la température des gouttelettes d'eau dispersées qui augmente au cours du temps. Ce qui suppose un modèle *instationnaire*. De nombreux phénomènes impliqués dans la combustion d'une gouttelette d'émulsion influencent le délai de micro explosion. Entre autres, les aspects suivants sont pris en compte :

- le transfert thermique à l'intérieur de la gouttelette liquide, et à l'interface eau/fioul;
- le changement d'état (évaporation ou ébullition) à la surface, qui intervient dans le bilan thermique;
- les propriétés thermo-physiques de l'eau en état liquide métastable, en particulier sa capacité thermique massique.

Le Tab. 2.1 résume les hypothèses retenues pour la modélisation des transferts entre la gouttelette d'émulsion et son environnement gazeux.

2.1 Le modèle de transfert thermique interne

Etant donné l'objectif du modèle, une première exigence concerne la possibilité d'implémenter différentes géométries de phase dispersée d'eau. Cette exigence permet de prévoir le délai de micro

Hypothèse	Références	Commentaires
Pas de prise en compte du transfert radiatif	Law [123, 87], Sirignano [92, 4]	inclus dans la D^2 -law, approprié pour une gouttelette individuelle
Transfert exclusivement conductif dans la gouttelette	Sirignano [79]	Pas de circulation, ou de convection internes vue la viscosité importante du fioul lourd
Symétrie sphérique de la phase gazeuse environnante et de la gouttelette d'émulsion	Dryer [1]	Gouttelette de petite dimension ($\phi \leq 1 \text{ mm}$)

TAB. 2.1 – *Hypothèses admises pour la présente modélisation de la gouttelette d'émulsion*

explosion, en fonction de la dispersion plus ou moins fine de l'émulsion; également d'implémenter la présence d'eau dispersée à un certain rayon de la gouttelette d'émulsion, et son absence à un autre rayon. D'où la nécessité d'effectuer un bilan thermique à différents rayons de la gouttelette d'émulsion. Le principe suivant est donc retenu : une décomposition de la gouttelette d'émulsion en couches sphériques concentriques d'épaisseur dr , où chacune d'entre elles se voit attribuer une phase dispersée d'eau représentée par un terme-puits thermique (Q_i , cf. Eq. 2.1).

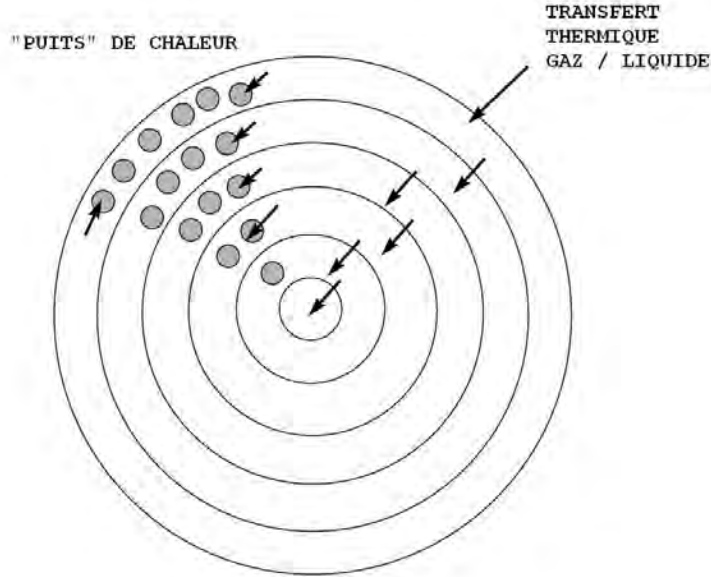


FIG. 2.1 – *Le modèle de "couches de sphères"*

Le transfert thermique à l'intérieur de la gouttelette, entre couches concentriques voisines de fioul (indicées i) est décrit par l'Eq. 2.1 qui représente un bilan thermique entre couches concentriques de surface extérieure S_i .

$$m_i C_{p_i} \frac{dT_i}{dt} = \frac{\lambda_{eq}}{\Delta r} [S_{i-1} (T_{i-1} - T_i) + S_i (T_{i+1} - T_i)] - Q_i \quad (2.1)$$

La conductivité thermique équivalente λ_{eq} est utilisée dans l'Eq. 2.1 pour calculer le flux de chaleur traversant une couche sphérique de la gouttelette d'émulsion; par conséquent le matériau traversé est une émulsion de l'eau dans le fioul, dont la conductivité thermique peut être différente

de celle du fioul pur de façon significative. Cheng et Vachon [124] réalisent une étude comparative de quatre corrélations différentes donnant la conductivité thermique des émulsions liquides. La corrélation de Maxwell [124, 125] donne des résultats différents de moins de 12% des mesures expérimentales, avec des émulsions de l'eau dans les huiles minérales, à des fractions volumiques de 20 à 60% pour observer des variations significatives. Cette corrélation de Maxwell est utilisée ici; elle est reproduite Eq. 2.2.

$$\lambda_{eq} = \frac{\lambda_f (\lambda_{disp} + 2\lambda_f - 2f (\lambda_f - \lambda_{disp}))}{\lambda_{disp} + 2\lambda_f + f (\lambda_f - \lambda_{disp})} \quad (2.2)$$

Pour la phase dispersée d'eau, l'hypothèse est également faite d'un transfert exclusivement conductif (Eq. 2.3). $N_{w,i}S_{w,i}$ représente la surface cumulée de toutes les gouttelettes d'eau présentes dans la couche de fioul d'indice i .

$$Q_i = N_{w,i} \frac{\lambda_f}{r_{w,i}} S_{w,i} (T_i - T_{w,i}) = m_{w,i} C_{p_{w,i}} \frac{dT_{w,i}}{dt} \quad (2.3)$$

La capacité thermique massique de l'eau C_{p_w} n'est pas la même en état liquide métastable que dans les tables établies pour des températures inférieures à 100 °C. Cahn [98] l'a extrapolé aux valeurs suivantes, qui sont utilisées ici (Fig. 2.2). Elles permettent ensuite d'obtenir la température de l'eau en état liquide métastable au cours du temps (par le troisième membre de l'Eq. 2.3).

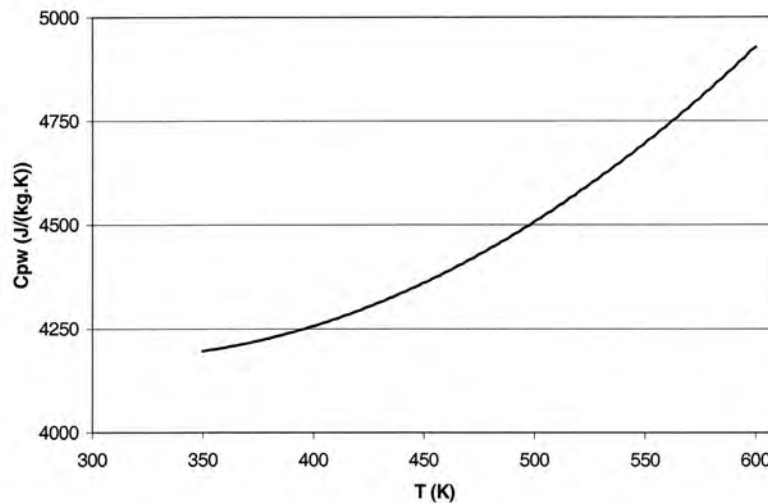


FIG. 2.2 – Capacité thermique massique de l'eau en état métastable [98]

L'expansion volumique

L'eau et le fioul liquides voient leur volume augmenter sous l'influence de leur température croissante. Cette expansion n'est pas calculée par l'intermédiaire d'une équation d'état, mais par une masse volumique fonction de la température $\rho(T)$ pour le fioul et l'eau, servant à calculer

le volume d'une couche d'émulsion $V^j(i)$. Elle est donc prise en compte selon l'Eq. 2.4 pour les couches concentriques d'émulsion.

$$R_i^j = \left(\left(R_{i-1}^j \right)^3 + V^j(i) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

Ainsi les rayons des gouttelettes d'eau et des couches sphériques d'émulsion sont "re-calculés" à chaque pas de temps. Leurs surfaces représentent des surfaces d'échange thermique. Pour tenir compte de l'expansion de la couche immédiatement inférieure (qui mécaniquement influence la couche supérieure), le calcul débute du centre pour aller vers l'extérieur de la gouttelette d'émulsion. Pour le fioul, les variations de diamètre observées sont négligeables ($\leq 2\%$) avec des couches d'une épaisseur de l'ordre de $10 \mu m$.

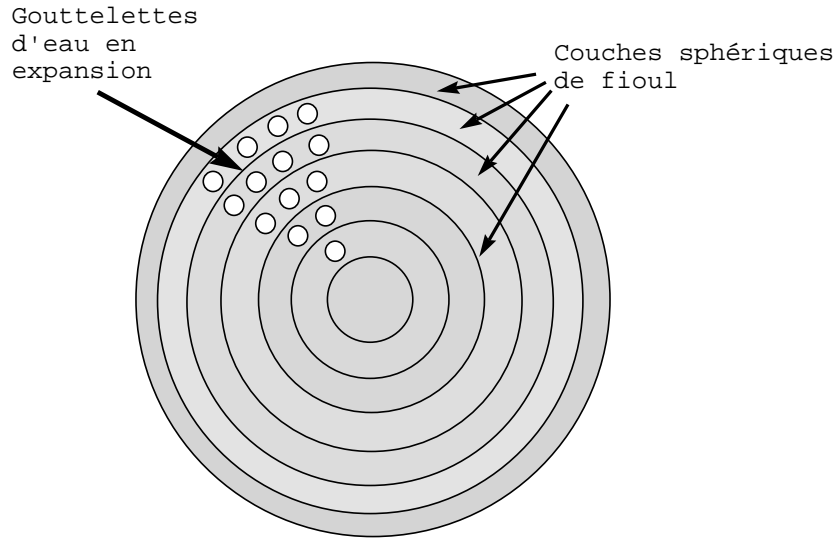


FIG. 2.3 – L'expansion volumique dans le modèle de "couches de sphère"

2.2 Conditions à la limite : phénomènes à la surface

Dans cette section les conditions à la surface de la gouttelette concernant l'évaporation sont exposées, et la décroissance du rayon exprimée par la constante d'évaporation (cf. §.1.2.2) est validée. En effet l'objectif de cette modélisation nécessite d'obtenir la décroissance du rayon de la gouttelette, et la chaleur latente de vaporisation soutirée à l'énergie thermique du combustible liquide.

Le changement d'état à la surface d'une gouttelette d'émulsion est illustré Fig. 2.5. Les transferts thermiques et massiques, et la présence d'eau sous forme de phase dispersée y sont présentées. Les influences réciproques entre évaporation et transfert en phase gazeuse etc. sont présentées Fig. 2.4.

Pour ce changement d'état (Fig. 2.5, Tab. 2.2) deux phénomènes différents, et considérés comme s'excluant mutuellement, peuvent être pris en compte dans la condition à la surface de la

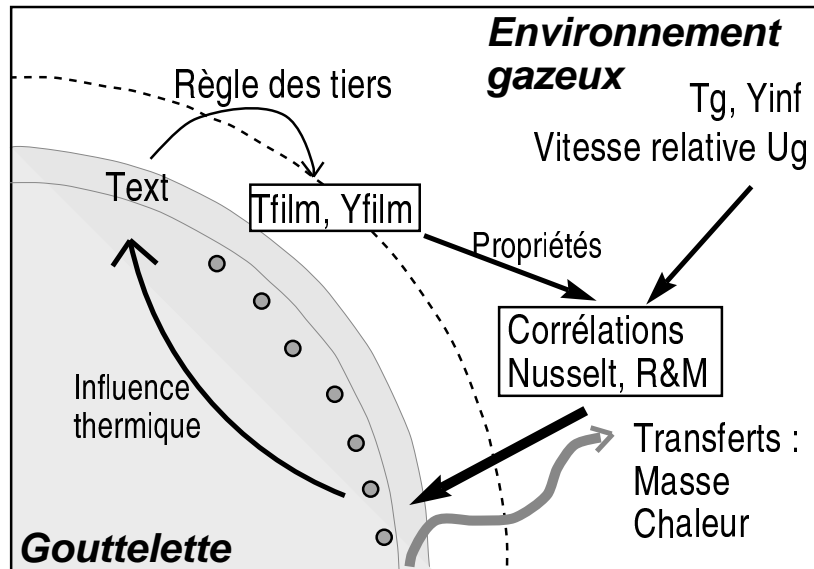


FIG. 2.4 – *Influences réciproques*

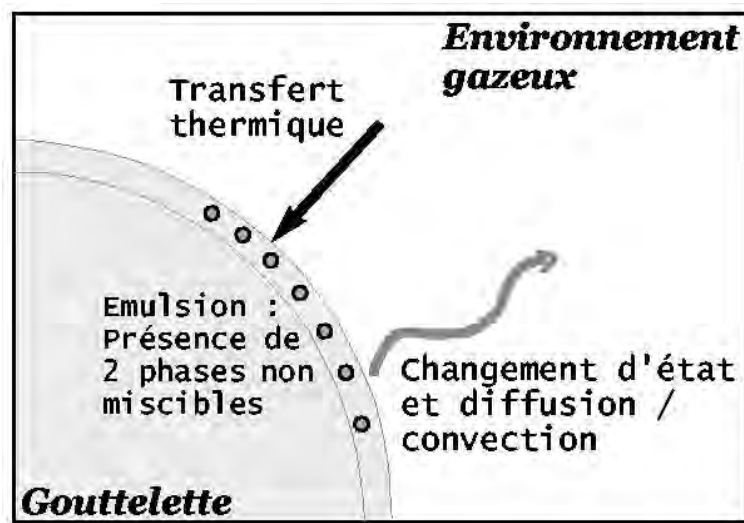


FIG. 2.5 – *Vaporisation et ébullition à la surface d'une gouttelette d'émulsion*

gouttelette :

- **L'évaporation** : Le liquide, grâce à l'agitation de ses molécules liée à la température, en voit un certain nombre lui échapper et se diffuser dans la phase gazeuse. Dans ce cas, à l'équilibre dans la phase gazeuse au-dessus de la surface, le liquide vaporisé sous forme de gaz est considéré comme saturé (cf. §.1.2.2). Dans ce cas, c'est la diffusion en phase gazeuse qui limite la quantité de liquide vaporisé.
- **L'ébullition** : (*boiling*) La pression de saturation est égale ou supérieure à la pression du gaz environnant. Des poches de vapeur se forment sous la surface du liquide, avant de remonter à la surface et de se diffuser dans la phase gazeuse. Le liquide s'évapore à température constante, celle de son point d'ébullition (*boiling point*). Dans ce cas, c'est le transfert thermique qui limite la quantité de liquide vaporisé.

Transfert thermique depuis l'environnement gazeux - Hypothèse de transfert exclusivement convectif		$hS_{i,s} (T_{film} - T_s)$
Changement d'état	Evaporation	$\begin{cases} dm = k_G S_{i,s} (C_s - C_\infty) \\ \left(\frac{\lambda_f}{dr}\right)_s S_{i,s-1} (T_{i,s} - T_{i,s-1}) = -L_f \frac{dm_f}{dt} + hS_{i,s} (T_G - T_s) \end{cases}$
	Ebullition (<i>boiling</i>)	$\begin{cases} T_s = T_{bp} \\ \left(\frac{\lambda_f}{dr}\right)_s S_{i,s-1} (T_{i,s} - T_{i,s-1}) = -L_f \frac{dm_f}{dt} + hS_{i,s} (T_G - T_s) \end{cases}$
Transfert thermique vers le reste de la gouttelette liquide		$\left(\frac{\lambda_f}{dr}\right)_s S_{i,s-1} (T_{i,s} - T_{i,s-1})$

TAB. 2.2 – *Phénomènes pris en compte à la surface de la gouttelette*

Le cas d'ébullition du fioul n'est pas pris en compte dans ce modèle. En effet le point d'ébullition du fioul étant supérieur à 600 K, la micro explosion interviendra avant qu'il puisse atteindre une telle température, rendant inutile la modélisation de son ébullition.

Evaporation de l'eau présente dans l'émulsion

L'hypothèse de *steady depletion* (cf. §1.3.1) est appliquée ici à l'évaporation d'une émulsion de l'eau dans le fioul lourd : en effet, la viscosité dynamique importante du fioul ($\simeq 0,3 \text{ Pa.s}$ à 50°C , cf. Tab. 4.4) limite les mouvements internes dans la gouttelette liquide. Par conséquent, on considère l'évaporation du liquide en présence le plus abondant (le fioul) à pression de saturation, et l'eau évaporée est celle dispersée dans le fioul, selon la fraction contenue dans le liquide w (Eq. 2.5).

$$dm_{H_2O} = \frac{w}{1-w} dm_f \quad (2.5)$$

L'eau contenue dans la couche superficielle étant une phase séparée en contact direct avec une phase gazeuse considérée comme source de chaleur, sa chaleur latente de vaporisation n'est pas comptabilisée dans ce bilan thermique de la gouttelette liquide d'émulsion.

Conditions de film en phase gazeuse

La modélisation de l'intérieur de la gouttelette d'émulsion, et de sa surface a été exposée précédemment. Dans cette partie sont exposées la modélisation utilisée pour obtenir les deux coefficients (de convection h et d'évaporation k_G) par des corrélations, et des hypothèses sur la phase gazeuse. Ainsi les conditions dans le voisinage immédiat de la gouttelette sont les conditions de film données par la "règle des tiers".

La Fig. 2.6 montre l'importance des conditions de film au-dessus de la surface de la gouttelette vis-à-vis de la modélisation. La première des hypothèses consiste en des vapeurs de fioul à pression de saturation dans le voisinage immédiat de la gouttelette. La fraction molaire de fioul est donc celle de l'Eq. 2.6. On a la couche superficielle d'émulsion indiquée *ext*, délimitée par la surface de la gouttelette (une surface mathématique d'épaisseur nulle) au-dessus de laquelle règnent les conditions de film.

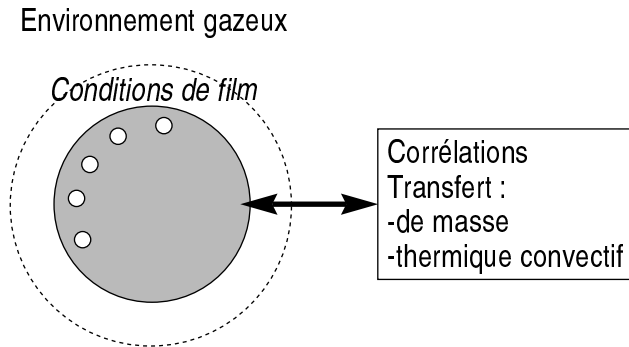


FIG. 2.6 – La modélisation en phase gazeuse

$$Y_s = \frac{P_{sat}(T_{ext})}{P_G} \quad (2.6)$$

Pour les conditions de film (température et fraction molaire de fioul) la règle de Sparrow [126, 127], dite "règle des tiers" (cf. Eqs. 1.25 et 1.26) est appliquée. La température et la fraction molaire de film seront donc celles de l'Eq. 2.7, "re-calculées" à chaque pas de temps. Pour la température, T_{ext} , température de la couche superficielle d'émulsion est la référence à la surface; pour la fraction massique de fioul, Y_s représente la fraction immédiatement au-dessus de la surface résultant de l'Eq. 2.6.

$$T_{film} = \frac{2T_{ext} + T_G}{3} \quad Y_{film} = \frac{2Y_s + Y_\infty}{3} \quad (2.7)$$

Le transfert thermique convectif est modélisé par la corrélation de Ranz et Marshall (Eq. 2.8 [85]). Toutes les propriétés thermo-physiques nécessaires au calcul des nombres de Prandtl, Reynolds et Nusselt (Tab. 2.6) sont également les propriétés à température et à fraction molaire de film (Eq. 2.7), et cette corrélation permet bien entendu de tenir compte de la vitesse relative du flux gazeux autour de la gouttelette.

$$Nu = \frac{hr}{\lambda_G} = 1 + 0,3Re^{\frac{1}{2}}Pr^{13} \quad (2.8)$$

Le coefficient de diffusion k_G pour la diffusion des vapeurs de fioul dans le Tab. 2.2 tient compte lui aussi du mouvement fluide autour de la gouttelette, pour augmenter le coefficient de diffusion moléculaire (en environnement statique) K_G . Il est le résultat de la corrélation de Nusselt [85] (Eq. 2.9)

$$\frac{k_G r_d}{K_G} = 1 + 0,3 \left(\frac{2r_d U \rho_G}{\mu_G} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G K_G} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 + 0,3 Nu^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (2.9)$$

La diffusion des vapeurs de fioul considère ce coefficient k_G , s'appliquant à la différence de concentration entre la surface de la gouttelette (C_s), et dans la phase gazeuse plus lointaine C_∞ (Eq. 2.10). Cette dernière est fixée dans le présent modèle d'une gouttelette isolée à une valeur nulle (elle ne l'est plus dans un modèle de combustion en spray). Pour C_s , l'hypothèse est faite de vapeur de fioul à pression de saturation juste au-dessus de la surface de la gouttelette (Eq. 2.11, cf. §.1.2.2).

$$dm = k_G S_{i,s} (C_s - C_\infty) \quad (2.10)$$

$$C_s = \frac{P_{sat}(T_s)}{RT_s} \quad (2.11)$$

Le coefficient de diffusion moléculaire K_G exprime la diffusion des vapeurs de fioul dans le milieu ambiant. Selon l'hypothèse de *steady depletion* (Eq. 2.5), ce milieu ambiant est constitué d'air et de vapeur d'eau. La corrélation de Wilke (Eq. 2.12 [128]) tient compte de la présence d'eau (fraction massique d'eau Y_w) pour calculer ce coefficient K_G .

$$K_G = \left(\frac{Y_w}{K_{G,w}} + \frac{Y_{air}}{K_{G,air}} \right)^{-1} \quad (2.12)$$

Méthode numérique

Pour résoudre l'Eq. 2.1 appliquée à plusieurs couches sphériques, on utilise une méthode numérique aux différences finies, une méthode d'Euler explicite avancée en temps et en espace. Ce qui donne pour les dérivées les expressions suivantes lors de l'implémentation au pas de temps n :

$$\frac{dT}{dr} = \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta r} \quad (2.13)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T^{j+1} - T^j}{\Delta t} \quad (2.14)$$

Valeurs limites des pas de temps et d'espace

La prise en compte de la conduction par la loi de Fourier peut s'avérer incorrecte aux petites échelles de temps et d'espace où se situent les phénomènes modélisés : en effet, sur des distances

submicroniques (10 à 100 nm) la loi de Fourier se voit ajouter un terme d'inertie. Le pas d'espace est suffisamment grand pour cette formulation de la conduction, à partir de l'ordre du micromètre [129]. Pour le pas de temps, le temps de relaxation des particules impliquées dans la conduction de la chaleur ($10^{-13}s$ pour l'électron, $10^{-11}s$ pour le phonon) constitue une borne inférieure.

2.3 Résultats

2.3.1 Résultat préliminaire : réchauffement d'une gouttelette

On modélise une gouttelette de fioul pur, dans une phase gazeuse à la température de 800 K, avec comme condition à sa surface un transfert convectif depuis la phase gazeuse (Tab. 2.3).

λ_f ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,14	T_d initiale (K)	373,15
ρ_f ($kg.m^{-3}$)	600	h ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	317,5
$C_{P,f}$ ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	2500	D_d initial (μm)	400
T_G (K)	800	P_G (bar)	1
dt	1.10^{-5} s.	dr	$19\mu m$

TAB. 2.3 – Exemple de cas traité avec le modèle des couches sphériques

Après application d'une méthode numérique (méthode d'Euler explicite, avancée en temps et en espace Eqs. 2.13, 2.14 avec $dr = 19\mu m$ et $dt = 10 \mu s$), on obtient la distribution radiale de température dans la gouttelette, variable au cours du temps (Fig. 2.7).

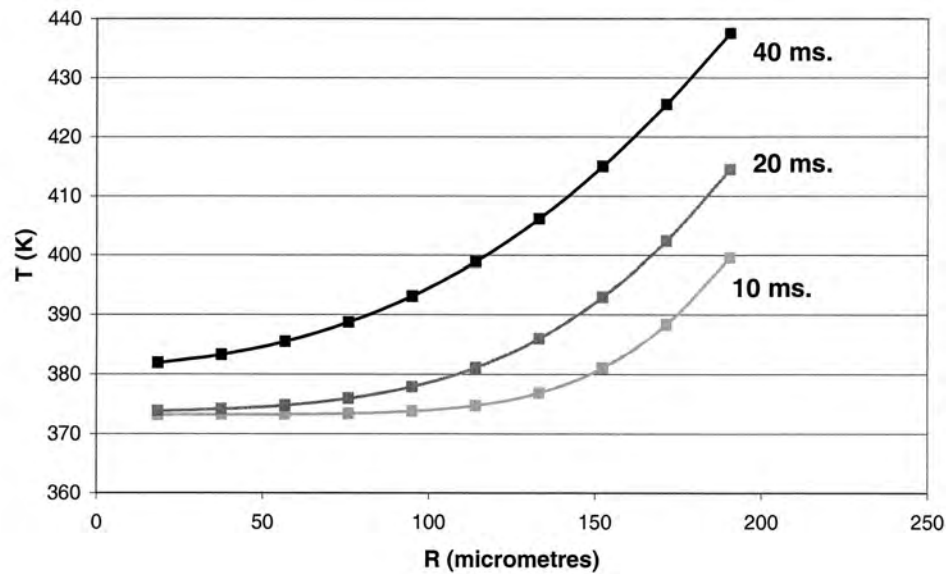


FIG. 2.7 – Distribution radiale de température au cours du temps

2.3.2 Validation analytique du transfert thermique à l'intérieur de la gouttelette de fioul pur

Dans cette partie, nous validons le transfert thermique conductif à l'intérieur de la gouttelette par rapport à des données de la littérature, sans y insérer de phase dispersée d'eau ($Q_i = 0$), et en considérant un flux d'énergie constant apporté à la surface. Pour cette validation deux cas de la littérature sont retenus, où les propriétés physiques telles que la conductivité et la densité sont données par Jacques [17] et Sazhin [90].

D'abord, les résultats du modèle de couches de sphères sont comparés à ceux de la formule analytique du transfert conductif à l'intérieur d'une sphère (Eq. 2.15). La situation modélisée est celle d'une gouttelette de gasoil pur, subissant un transfert exclusivement convectif à sa surface [90] (Tab. 2.4).

$$\rho_f C_{p_f} \frac{dT}{dt} = \lambda_f \left(\frac{\delta^2 T}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta T}{\delta r} \right) \quad (2.15)$$

Conductivité thermique λ_f ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,14	Température initiale T_d (K)	300
Masse volumique ρ_f ($kg.m^{-3}$)	846	Coefficient d'échange convectif h ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	1220
Capacité thermique C_{p_f} ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	2000	Diamètre gouttelette D_d (μm)	100
Température environnante T_G (K)	2000	Température d'ébullition T_{BP} (K)	523

TAB. 2.4 – Premier cas traité [90]

Dans le modèle de "couches de sphères" comme dans le modèle analytique de la littérature, la condition à la surface de la gouttelette est l'Eq. 2.16, où $\left(\frac{\delta T}{\delta r}\right)_s$ représente le gradient de température dans le liquide, sous la surface de la goutte liquide et proche de celle-ci.

$$h(T_G - T_s) = \lambda_f \left(\frac{\delta T}{\delta r} \right)_s \quad (2.16)$$

La Fig. 2.8 montre le résultat obtenu après 1 ms ($dt = 1 \mu s$ et $dr = 1,67 \mu m$). On constate que les distributions de température sont proches, avec moins de 25 K de différence. Ce résultat valide le modèle de couches de sphères à de petites échelles de temps (1 ms.) et d'espace (100 μm) par rapport aux cas de micro explosion [9] traités ultérieurement.

Après cette validation à de petites échelles de temps et d'espace, on cherche à présent à effectuer cette validation à des échelles supérieures. C'est pourquoi une seconde situation est modélisée : celle d'une gouttelette d'huile subissant un transfert exclusivement radiatif à sa surface depuis un corps noir (Tab. 2.5). L'absorptivité de la gouttelette est supposée totale (=1). L'Eq. 2.15 est également utilisée [17], avec une condition à la surface de la gouttelette exprimant un transfert radiatif (Eq. 2.17).

$$\epsilon \sigma (T_G^4 - T_s^4) = \lambda_f \left(\frac{\delta T}{\delta r} \right)_s \quad (2.17)$$

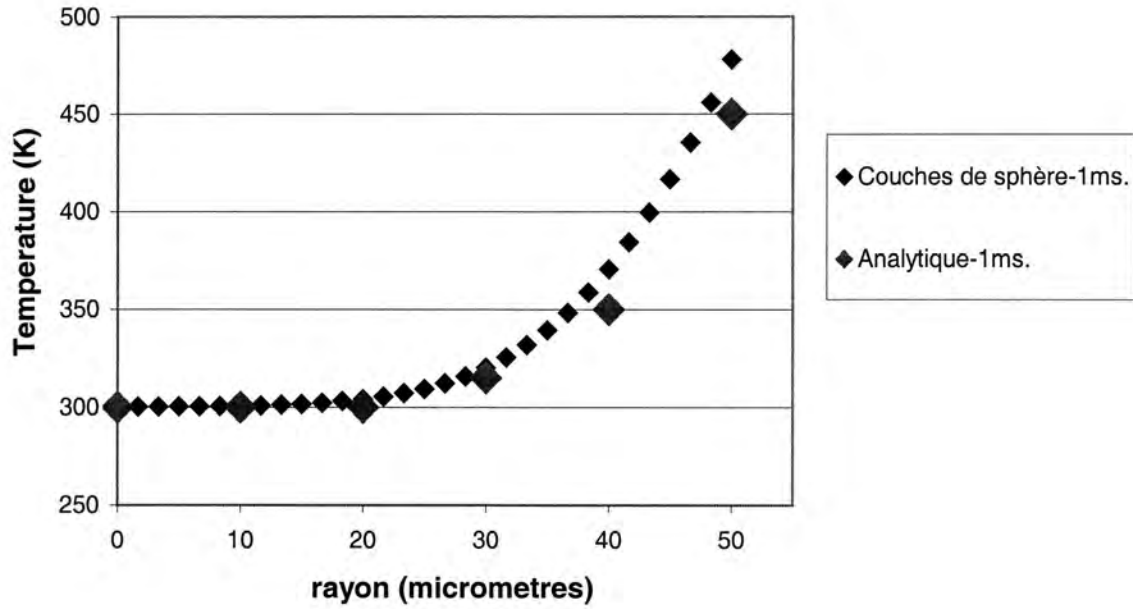


FIG. 2.8 – Comparaison des résultats du modèle avec des résultats analytiques [90]

Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,114	Température initiale (K)	300
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	965	Coefficient d'échange convectif ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	0
Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1980	Diamètre gouttelette (μm)	1000
T_G (K) (Corps noir)	1200	Température d'ébullition (K)	523

TAB. 2.5 – Second cas traité [17]

La comparaison des résultats pour différentes épaisseurs de couches sphériques (Fig. 2.9, $dt = 20 \mu s$) montre que plus les couches sont épaisses, plus la température au centre s'éloigne du résultat analytique. Pour cette gouttelette de 1 mm. de diamètre, un pas d'espace inférieur ou égal à $10 \mu m$ est donc préférable. Ce sera l'épaisseur retenue pour des gouttelettes de taille proche ($\phi = 800 \mu m$), traitées ultérieurement dans les cas de la prédiction du délai de micro explosion.

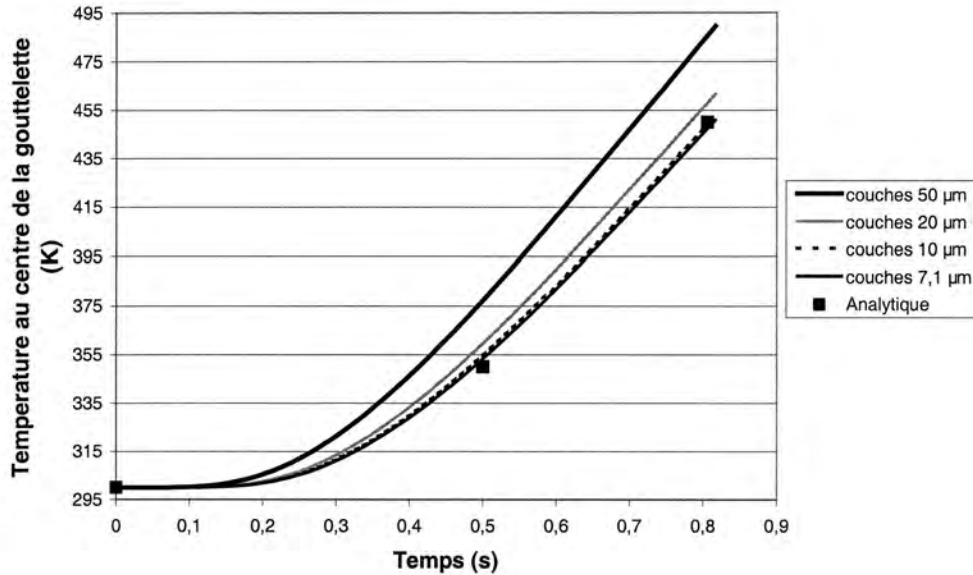


FIG. 2.9 – Sensibilité au pas d'espace [17]

2.3.3 Température de la phase dispersée en surface : "cas de référence"

Le premier résultat attendu du modèle des couches de sphère est la montée en température des gouttelettes d'eau en phase dispersée. La Fig. 2.11 montre cette montée en température. Ces résultats sont ceux d'une simulation du "cas de référence" Tab. 2.7. Les flèches verticales montrent la décroissance du rayon de la gouttelette d'émulsion, sous l'effet de l'évaporation. Dès 112,7 ms, on peut constater que la majorité (>60%) de l'eau dispersée en fines gouttelettes ($\phi = 10 \mu m$) dans le fioul lourd ont dépassé de 100 K, voire de 150 K leur point d'ébullition (373,15 K). Ainsi ces gouttelettes d'eau sont en état liquide métastable.

Les propriétés thermo-physiques du fioul (Tab. 2.6) et l'hypothèse de pression de saturation Fig. 2.10 sont utilisées. Le point d'ébullition est 620 K. S'il était inférieur à 600 K, des vapeurs de fioul à l'intérieur de la gouttelette d'émulsion déclencheraient la nucléation de l'eau dispersée en état métastable, en-deçà de la limite spinodale. Le délai de micro explosion serait alors simplement gouverné par le point d'ébullition (*boiling point*) du fioul lourd. Les hydrocarbures lourds ont un point d'ébullition jusqu'à 650 K (cf. §.1.1.1).

Egalement, la **montée en température** de la surface de la gouttelette d'émulsion est importante dans ce travail de thèse, en raison du critère de micro explosion expliqué ultérieurement. Celle-ci se doit d'être, comme obtenu dans de nombreuses études théoriques sur le sujet [77, 78, 130], une fonction globalement concave du temps.

Propriété thermo-physique du fioul	Intervalle retenu
Fioul lourd liquide (entre 300 et 600 K)	
L_f	$[2,45.10^5; 2,54.10^5] J.kg^{-1}$
$C_{P,f}$	$[1,9.10^6; 2,1.10^6] J.K^{-1}.m^{-3}$
λ_{eq} (Eq. 2.2)	$[0,14; 0,15] W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ_f	$[792; 936] kg.m^{-3}$
Vapeur de fioul lourd (entre 500 et 1500 K)	
K_G	$[1.10^{-5}; 9.10^{-5}] m^2.s^{-1}$
$\lambda_{f,G}$	$[0,04; 0,12] W.m^{-1}.K^{-1}$
$\mu_{f,G}$	$[1.10^{-5}; 2,8.10^{-5}] kg.m^{-1}.s^{-1}$

TAB. 2.6 – Les propriétés thermo-physiques du fioul modélisé, variables en fonction de la température (Appellation anglo-saxonne "Fuel-Oil No.6")

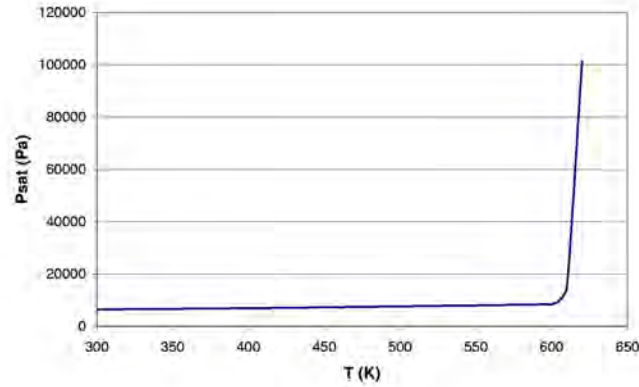


FIG. 2.10 – L'hypothèse de pression de saturation pour le fioul lourd (Fuel-Oil No.6) des expériences de Gollahalli

Paramètre	Valeur
T_G (K)	1400
T_d initiale (K)	300
R_d initial (μm)	500
R_w initial (μm)	5
f	0,1
U_G ($m.s^{-1}$)	5
Fioul mis en émulsion	Heavy Fuel-Oil No.6
Délai de micro explosion mesuré	250 ms.

TAB. 2.7 – Le cas de référence des expériences de Gollahalli [9]

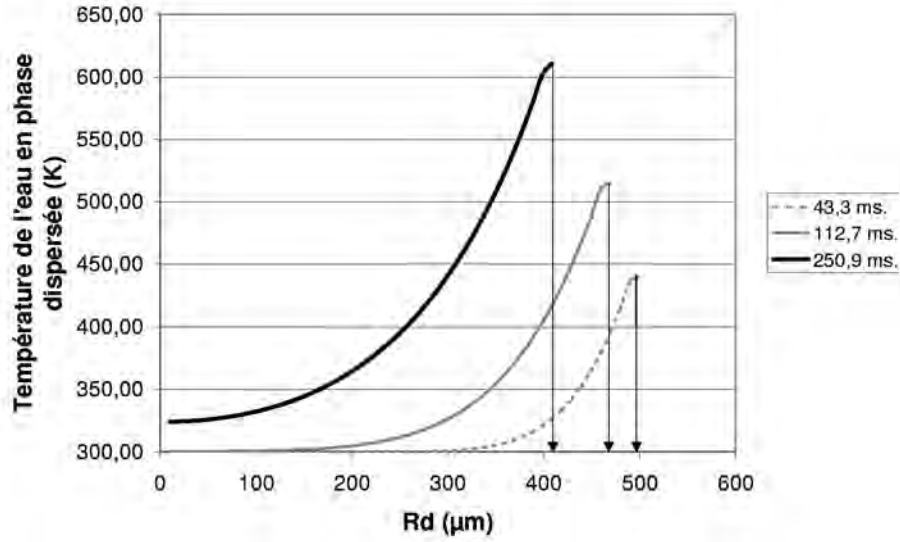


FIG. 2.11 – Montée en température des gouttelettes d'eau en phase dispersée

La Fig. 2.12 montre les résultats de Sazhin *et al.* [130] pour une gouttelette de gasoil d'un diamètre initial de $10 \mu m$ à la température initiale de 300 K, avec une phase gazeuse environnante à une température de 1000 K. La modélisation appliquée est de quatre sortes différentes (dont le transfert conductif analytique dans la gouttelette Eq. 2.15, et sa discrétisation). La température superficielle (T_s) de la gouttelette suit une évolution concave au cours du temps, comme celle constatée Fig. 2.13. C'est pourquoi l'allure de la montée en température obtenue pour le cas de référence Fig. 2.13 est considérée comme conforme.

Les températures exposées Fig. 2.13 sont celles de la couche superficielle de fioul lourd (T_{ext}), et celle des gouttelettes d'eau de la couche immédiatement inférieure ($T_{w,ext-1}$). Au cours de la décroissance du rayon, les conditions aux limite (dont le transfert convectif depuis la phase gazeuse) sont appliquées à la couche superficielle, et qu'une fois celle-ci complètement évaporée, celle d'en-dessous devient la couche superficielle, et ainsi de suite. On obtient donc des sauts de T_{ext} lors du passage d'une couche à l'autre. Ces sauts restent limités (< 10 K). Egalement, $T_{w,ext-1}$ régresse de 10 K lors du passage d'une couche à une autre.

Ces variations pourraient être aplanies par un pas d'espace plus petit, mais cela n'est pas compatible avec une simulation réaliste de l'inclusion des gouttelettes d'eau de faible diamètre en phase dispersée.

2.3.4 Tests complémentaires de maillage et sensibilité aux propriétés

En plus des discussions précédentes sur les valeurs *minimum* des pas de temps et d'espace permettant de modéliser la conduction thermique avec la loi de Newton, il convient de vérifier que les résultats obtenus, tant pour le transfert thermique que pour l'évaporation *ne sont pas sensibles*

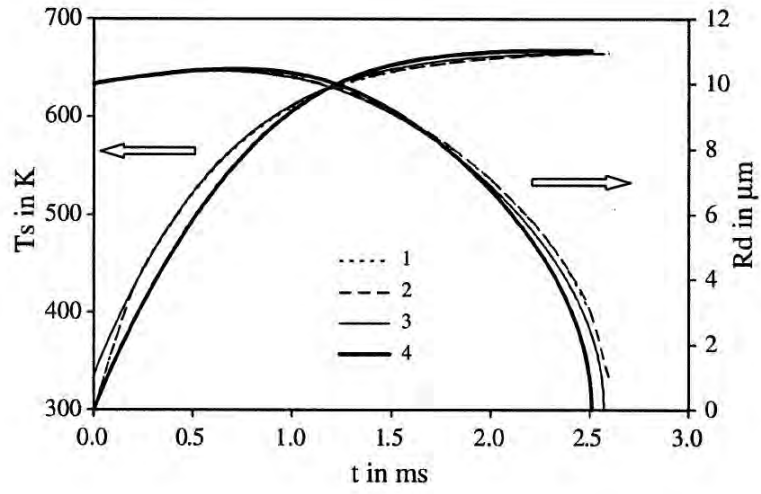


FIG. 2.12 – Température superficielle (T_s) et rayon d'une gouttelette de combustible (R_d) s'évaporant [130]

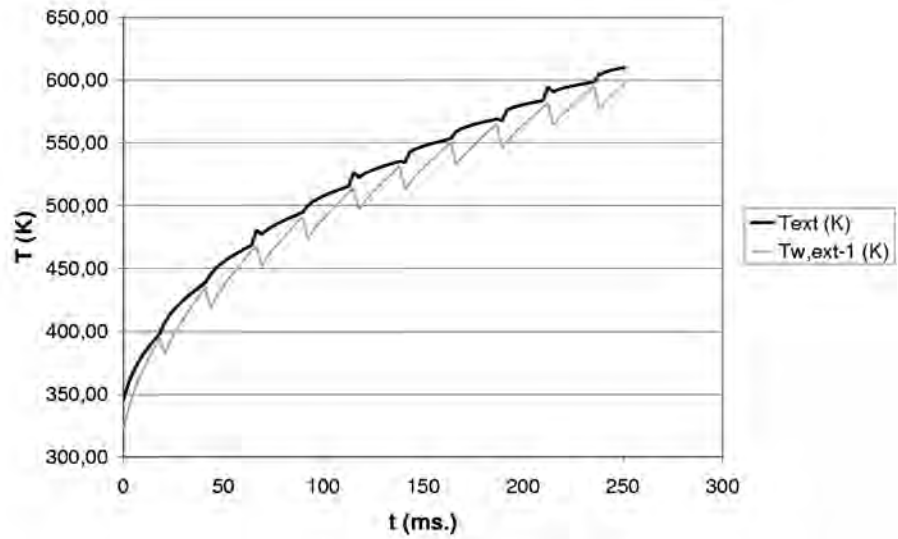


FIG. 2.13 – Montée en température du fioul de la couche superficielle (T_{ext}) et des gouttelettes d'eau de la couche immédiatement inférieure ($T_{w,ext-1}$) - Cas de référence Tab. 2.7

à la valeur du pas de temps et/ou d'espace. Ces tests sont complémentaires à ceux effectués Fig. 2.9.

Des tests sont effectués pour le cas de référence (Tab. 2.7) avec $4,3.10^{-5}$ s. et $6,5.10^{-5}$ s. Les résultats de tests pour le pas d'espace (l'épaisseur des couches sphériques) avec un pas de temps de $6,5.10^{-5}$ s. sont exposés Tab. 2.8. Le résultat utilisé pour ce test est la durée nécessaire aux gouttelettes d'eau internes de la couche inférieure à la couche superficielle pour atteindre 600 K. Les écarts obtenus sont faibles (<5 ms.) malgré une division par 2 du pas d'espace. La variation n'est pas strictement linéaire avec le pas d'espace; cela est dû aux variations de la température au cours du temps (Fig. 2.13), lors de l'évaporation complète de la couche superficielle et de la transmission de ce rôle à la couche immédiatement précédente.

Modèle des couches de sphère- Cas de référence Tab. 2.7 avec T_G variante		$t(T_{w,ext-1} = 600K)$	Vitesse d'évaporation χ ($mm^2.s^{-1}$)
Δr	9,1 μm	249,9 ms.	0,11
	7,1 μm	248,2 ms.	0,11
	5 μm	253,2 ms.	0,11

TAB. 2.8 – Tests de maillage

Les valeurs finalement retenues pour le pas d'espace et de temps sont, dans les simulations ultérieures pour confrontation aux résultats expérimentaux [9]: 10 μm et $6,5.10^{-5}$ s.

Les propriétés thermo-physiques du Fuel-Oil No.6 n'étant ni étroitement caractérisées sur le marché, ni spécifiées par Gollahalli [9] pour le "cas de référence", il est nécessaire de procéder à un test de sensibilité pour vérifier leur influence sur la prédiction du délai de micro explosion (Tab. 2.9). Avec ces changements de propriétés, la prédiction du délai de micro explosion varie au plus de 16%. Ceci révèle une faible sensibilité de cette prédiction aux propriétés du combustible, malgré un grand nombre d'équations modélisant des phénomènes interconnectés à la surface de la gouttelette d'émulsion (cf. Fig. 2.4).

Propriété thermo-physique du fioul	Modification par rapport au cas de référence	$t(T_{w,ext-1} = 600K)$ (ms.)
Chaleur latente L_f	+ 10%	254
	- 10%	234
Capacité thermique $C_{p,f}$	+ 10%	275
	- 10 %	227
Conductivité thermique λ_f	+ 10%	252
	- 10%	236
Pression de saturation P_{sat}	+ 20%	277
	- 20%	211
Coefficient de diffusion statique K_G	+30 %	290
	-30 %	210

TAB. 2.9 – Test de sensibilité des propriétés thermo-physiques du fioul lourd utilisé par Gollahalli [9] (Appellation anglo-saxonne "Fuel-Oil No.6") dans le cas de référence (Tab. 2.7)

2.3.5 Validation de l'évaporation

Le taux d'évaporation fourni par le modèle des couches de sphères dans le cas de référence est $0,14 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est un ordre de grandeur réaliste pour une gouttelette d'hydrocarbure lourd dans ces conditions de température en phase gazeuse T_G [33, 75].

Un autre résultat attendu du modèle des couches de sphère concerne l'évaporation. En particulier, on observe dans les études, tant théoriques qu'expérimentales sur le sujet que la décroissance du *carré* du rayon d'une gouttelette de combustible est, bien que légèrement concave, généralement très proche d'une allure linéaire (cf. Fig. 1.26). On observe également cette allure avec le modèle des couches de sphère (Fig. 2.14) (où la simulation, ici du cas de référence (Tab. 2.7) est stoppée à 250,9 ms. par le critère de micro explosion exposé ultérieurement).

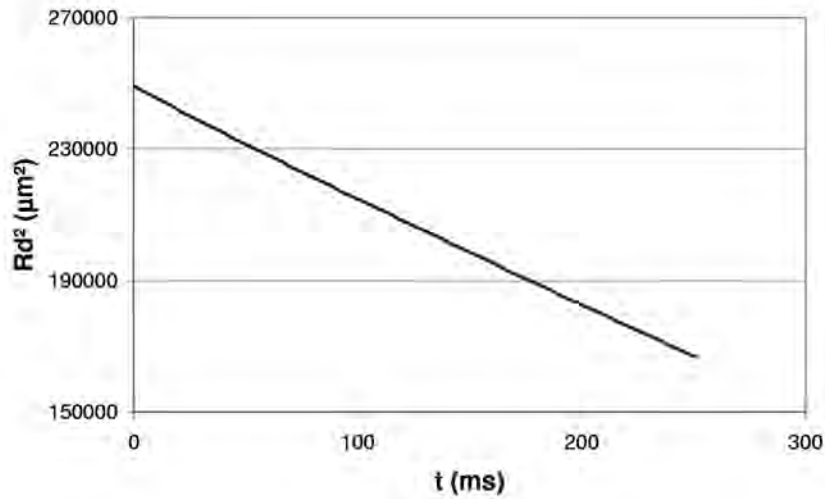


FIG. 2.14 – *Décroissance quasi-linéaire du carré du rayon (Cas de référence, Tab. 2.7)*

L'augmentation de la vitesse d'évaporation avec la température ambiante est exposée Tab. 2.10. Elle est dans l'ordre de grandeur généralement observé pour des gouttelettes d'hydrocarbure lourd, pur ou en émulsion ($0,1 \leq \chi \leq 1,5 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ [75], cf. Fig. 1.27). De plus, l'évolution de la vitesse d'évaporation avec la température ambiante (Tab. 2.10), est aussi jugée réaliste : on obtient 50% d'augmentation entre 1000 et 1500 K, avec une vitesse relative en phase gazeuse U_G égale à 5 m.s^{-1} , alors que Dodge *et al.* ([75], avec leur propre modèle d'évaporation de gouttelettes) obtiennent une augmentation de 30% entre 1000 et 1500 K, en environnement statique ($U_G = 0$) pour une gouttelette de *n*-hexadécane pur.

2.4 Proposition de définition du critère de micro explosion

Dans cette section le critère de micro explosion retenu et la prédiction du délai de micro explosion sont exposés. Tout d'abord, le principe de cette application du modèle instationnaire de

Modèle des couches de sphère- Cas de référence Tab. 2.7 avec T_G variante		Vitesse d'évaporation χ ($mm^2.s^{-1}$)
T_G	1000 K	0,06
	1125 K	0,08
	1375 K	0,1
	1500 K	0,12

TAB. 2.10 – *Augmentation de la vitesse d'évaporation avec la température ambiante*

"couches de sphères" est résumé.

Le modèle de "couches de sphères" exposé précédemment permet d'obtenir l'évolution de la température des gouttelettes d'eau internes au cours du temps. On s'intéresse à la prédiction du délai de micro explosion, et à des mesures expérimentales auxquelles on pourrait confronter cette prédiction. Gollahalli [9] mesure le délai de micro explosion d'une gouttelette d'émulsion individuelle en chute libre (installation *Drop Tower*), en l'absence de filament suspenseur. A l'instant de la micro explosion une désintégration unique et totale fut observée [9], sans micro explosions secondaires ou tertiaires. Ses mesures sont effectuées dans 27 situations différentes, n'ayant qu'un paramètre de combustion (température environnante, diamètre initial de la gouttelette, vitesse relative etc.) différent du "cas de référence" (Tab. 2.7).

Dans ce contexte, nous allons proposer un critère de micro explosion applicable conjointement au modèle de "couches de sphères" et à la situation expérimentale définie par Gollahalli [9], en vue d'une comparaison des résultats.

2.4.1 Rupture d'état métastable des gouttelettes d'eau internes

Les expériences menées par Gollahalli [9] consistent à observer la micro explosion d'une gouttelette d'émulsion individuelle dans une installation du type *Drop Tower* (Fig. 2.15). Ce type d'installation ne met la gouttelette d'émulsion, une fois injectée dans la phase gazeuse, qu'en contact avec le flux environnant de gaz. Au contact de la gouttelette d'émulsion, il n'y a pas de solide qui soit un site potentiel de nucléation hétérogène. Dans la gouttelette d'émulsion en *Drop Tower*, on fait donc l'hypothèse d'une nucléation hétérogène à l'interface eau/fioul, ou d'une nucléation homogène dans l'eau. Ces deux théories donnent des limites cinétiques proches en terme de température (entre 535 et 550 K [58], cf. Fig. 1.40).

De nombreuses études [8, 12, 14, 23, 37, 38, 53, 85, 105, 106, 107, 108] considèrent la micro explosion d'une gouttelette seule, et non dans un spray. Certaines utilisent un filament suspenseur pour la gouttelette, constituant un site de nucléation hétérogène auquel on impute [9, 23, 32, 33] le déclenchement de la nucléation de l'eau métastable.

Law [13] considère la limite spinodale comme une approximation supérieure de la température à laquelle la nucléation homogène débute réellement. La limite spinodale est une température au-delà de laquelle un état métastable ne peut exister, c'est une limite thermodynamique absolue Eq. 2.18. Le surcroît de pression dû à la tension superficielle (Eq. 1.35) à la surface de la gouttelette d'émulsion, additionné à celui causé par l'interface eau/fioul, est d'influence négligeable sur la limite spinodale, qui est très peu influencée par la pression (Fig. 1.33).

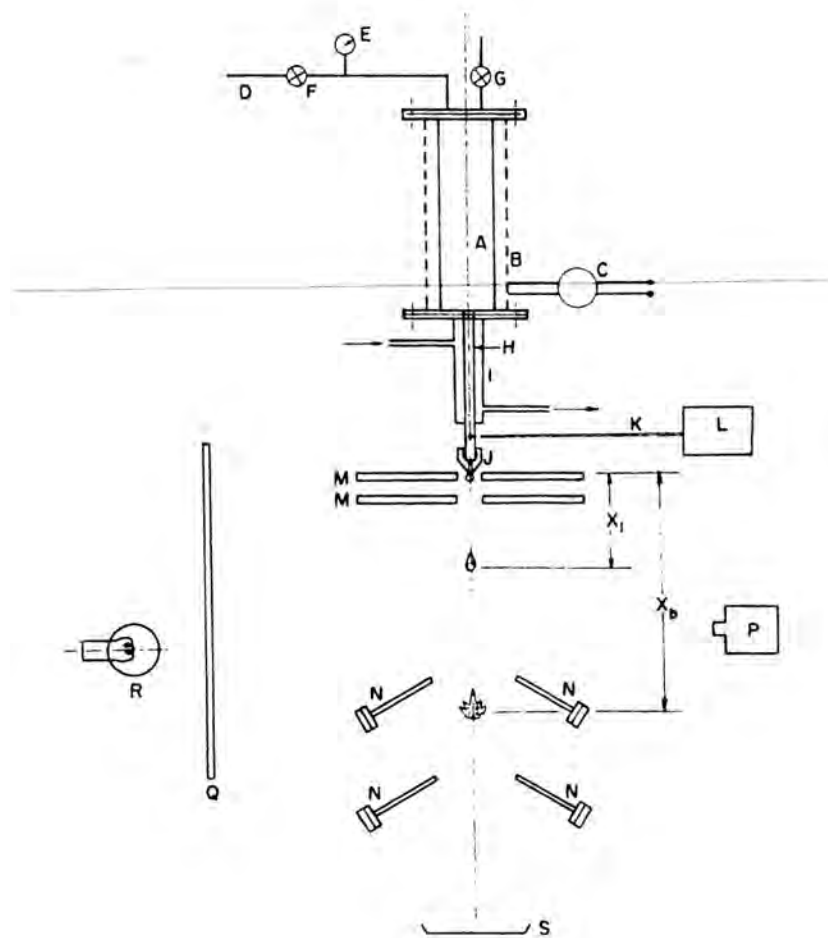


FIG. 2.15 – Schéma de l'installation du type Drop Tower utilisée par Gollahalli [9]

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V}\right)_T = 0 \quad (2.18)$$

Law [13] calcule cette limite spinodale pour l'eau liquide métastable entre 550 et 600 K, ce qui correspond respectivement à l'utilisation de l'équation d'état de Van der Waals ou Berthelot au-travers de l'Eq. 2.18 (cf. §.1.3.2).

Par conséquent, en l'absence d'objet solide ou de contact intempestif avec du gaz, la rupture d'état métastable de l'eau liquide peut se produire à une température approchant 600 K (borne supérieure de la limite spinodale). **Ainsi Law [13] considère comme probable qu'une gouttelette individuelle d'émulsion soumise à un transfert thermique intense ($T_G \geq 1000K$) voit ses gouttelettes d'eau internes chauffées jusqu'à approcher la limite spinodale.** A l'approche de la limite spinodale, l'eau peut se vaporiser par nucléation homogène, ou de façon moins probable par nucléation hétérogène dont la limite cinétique est légèrement plus basse (entre 535 et 550 K). **Pour définir notre critère de micro explosion**, une température de l'eau liquide métastable entre 550 et 600 K est finalement retenue.

2.4.2 La formulation du critère

Dans cette partie nous définissons un critère de micro explosion, ayant préalablement admis l'approximation de nucléation homogène dans le cadre des expériences de Gollahalli.

La gouttelette d'émulsion est en chute libre dans la *Drop Tower*. Le fioul lourd a un point d'ébullition (*boiling point*) au-delà de 600 K et une valeur de 620 K est courante; il est donc liquide jusqu'à cette température. Il n'y a pas de poches internes de vapeur dans le fioul chauffé à 600 K. Les gouttelettes d'eau qui y sont dispersées ne sont pas censées être en contact avec d'éventuels sites de nucléation hétérogène. En l'absence d'effet notable du surfactant ou d'impuretés solides présentes dans le fioul lourd, rien ne s'oppose à ce qu'elles approchent leur température de nucléation homogène, dont 600 K est une approximation supérieure.

A chaque instant, les gouttelettes d'eau les plus chaudes sont situées sous la surface, conformément à la distribution de température calculée dans le cas de référence (Tab. 2.7, Fig. 2.11). Elles sont donc les premières à approcher la température de nucléation homogène. Lorsqu'une d'entre elles l'atteint, sa vaporisation est soudaine et a un effet mécanique significatif (l'eau liquide a un volume de $1.10^{-3}m^3.kg^{-1}$, une fois vaporisée de $1,7 m^3.kg^{-1}$, et on rappelle les durées caractéristique de micro-explosion de l'ordre de 0,1 ms., plus longues en cas de micro explosions secondaires ou tertiaires [35]). Nous distinguons alors 2 cas :

- **La gouttelette d'eau est en contact avec la surface de la gouttelette d'émulsion.** On considère dans ce cas que l'expansion de l'eau liquide en vapeur se fait à travers la surface de la gouttelette. En effet, la poche de vapeur formée rencontre une résistance mécanique bien moindre du côté de la surface que du côté de l'émulsion. La vapeur d'eau est projetée dans la phase gazeuse environnante, probablement accompagnée d'une petite quantité de fioul issue de la surface (Fig. 2.16). Sa vaporisation ne saurait donc suffire à désintégrer la totalité de la gouttelette. Ceci rejoint l'hypothèse de *steady depletion* considérée dans ce modèle. Ainsi, Chen et Wang [20] expliquent que si la micro explosion est localisée à la surface, alors elle aboutit à l'éjection d'une petite masse de combustible, pas dans la complète désintégration de la gouttelette d'émulsion.

- **La gouttelette d'eau est à une distance suffisante de la surface pour ne pas être en contact avec celle-ci.** La situation est alors fondamentalement différente: en effet l'expansion volumique de l'eau liquide en vapeur rencontre la même résistance mécanique, que ce soit vers l'intérieur ou vers l'extérieur de la gouttelette d'émulsion. Contrairement au cas précédent, il y a une expansion de l'eau liquide en vapeur *vers l'intérieur* de la gouttelette d'émulsion. Or, sur une gouttelette d'eau en état liquide métastable, la nucléation est immédiatement déclenchée par le contact avec la vapeur produite par la vaporisation d'une gouttelette d'eau voisine. Ceci est évoqué dès 1952 par Ivanov et Nefedov [32]. On suppose que la vapeur produite va entrer en contact avec des gouttelettes d'eau situées plus profondément dans la gouttelette d'émulsion (enclenchant par là la nucléation), et ainsi de proche en proche jusqu'à sa désintégration complète (Fig. 2.16). Comme en témoigne la durée caractéristique de micro-explosion, la durée cumulée de ces événements est très rapide, de l'ordre de 0,1 ms (cf. Tab. D.3). Cette propagation par contact de proche en proche est une hypothèse d'autant plus réaliste que l'émulsion est finement dispersée (10^5 gouttelettes d'eau dispersées dans une gouttelette d'émulsion de 1 mm. de diamètre, dans les expériences de Gollahalli).

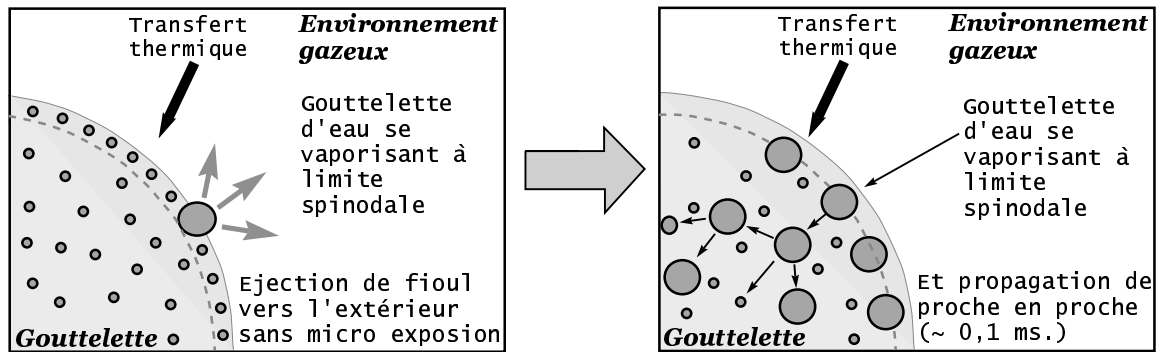


FIG. 2.16 – Le déclenchement de la micro explosion à l'approche de la limite spinodale

Par conséquent, les gouttelettes d'eau susceptibles d'initier la micro explosion ne sont pas situées dans la couche superficielle de la gouttelette d'émulsion, mais dans les couches inférieures où leur expansion d'eau liquide en vapeur progressera vers l'intérieur. Un critère considérant une température de 600 K atteinte par l'eau dans les couches *ext - 2* (à 281 ms.) ou *ext - 3* (à 323 ms.) est rejeté en raison de températures irréalistes (> 600 K) atteintes par l'eau métastable des couches supérieures.

Le critère de micro explosion sera donc le suivant :

- **Les gouttelettes d'eau de la couche située sous la couche superficielle (indice *ext-1*) approchent la température de limite spinodale (comprise entre 550 et 600 K).**

Dans le cas de référence (Tab. 2.7) ce critère est atteint à 251 ms. A cet instant, les gouttelettes d'eau ont franchi leur température d'ébullition à partir d'un rayon de $240 \mu m$ jusqu'à la surface située alors à un rayon de $382 \mu m$ (Fig. 2.11). Cette propagation de la vaporisation de proche en proche ne peut donc se faire que jusqu'à un rayon de $240 \mu m$. Pour mettre cela en relation avec

la désintégration mécanique de la gouttelette d'émulsion, l'Eq. 2.19 fournit la masse de vapeur issue de la rupture d'un état liquide métastable. L'énergie thermique sensible "stockée" au-dessus du *boiling point* est la chaleur latente disponible pour vaporiser seulement cette partie d'eau (Fig. 2.18).

$$m_{steam} = \frac{m_w C_{p_w} (T_w - T_{BP,w})}{L_w} \quad (2.19)$$

L'Eq. 2.19 appliquée au cas de référence donne $1,13 \cdot 10^{-8} m^3$ de vapeur à la micro explosion. C'est 40 fois le volume de la gouttelette d'émulsion au moment de la micro explosion, et 22 fois le volume initial de celle-ci : la désintégration unique et totale observée au cours des expériences de Gollahalli [9] est donc mise en relation avec cette expansion.

On fait l'hypothèse que la micro explosion est initiée à l'approche de la *nucléation homogène* dans les gouttelettes d'eau les plus chaudes, celles situées sous la surface de la gouttelette d'émulsion. La nucléation homogène a certainement débuté à la limite spinodale (cf. §.1.3.2), et le modèle instationnaire de "couches de sphères" peut établir une prédiction de l'instant où ces gouttelettes d'eau l'approchent. Une fois la nucléation initiée, la gouttelette d'émulsion est désintégrée en une durée inférieure d'au moins un ordre de grandeur au délai de micro explosion. Ainsi les calculs s'arrêtent à l'instant où le critère de micro explosion est vérifié (Fig. 2.17).

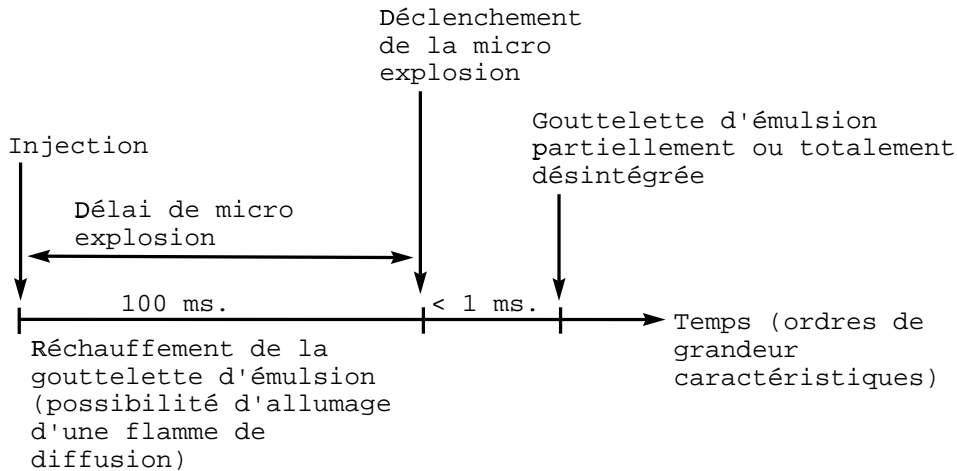


FIG. 2.17 – Une gouttelette d'émulsion injectée dans une phase gazeuse à haute température

2.5 Application aux expériences de Gollahalli

Le plan d'expériences suivi par Gollahalli se prête aisément à la validation d'un modèle numérique : ce qui est pratiqué ici.

Gollahalli a publié [9] le résultat d'expériences où il mesure le délai de micro explosion pour des gouttelettes d'émulsion d'eau dans du fioul lourd (*Fuel-oil No.6*, cf. §. 1.1.1). Comme expliqué précédemment, l'usage d'une installation *Drop Tower* permet de considérer l'approximation de nucléation homogène.

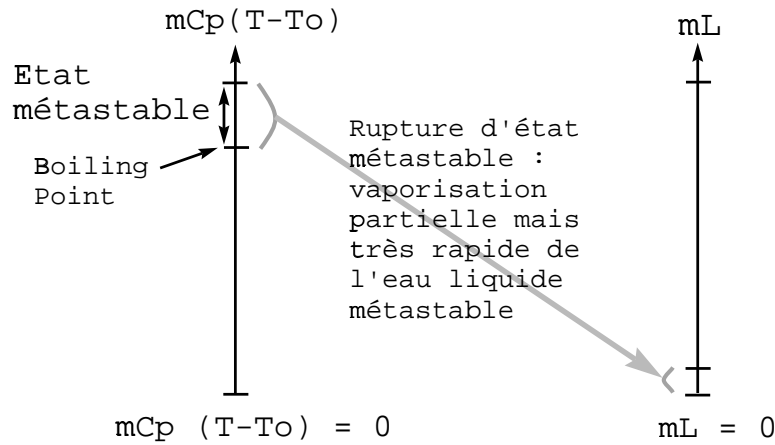


FIG. 2.18 – La rupture de l'état métastable, du point de vue thermique (Eq. 2.19)

L'avantage de ses expériences est que les 28 configurations testées n'ont qu'un paramètre variant d'un cas nommé ici *cas de référence* (Tab. 2.7, Fig. 2.19). La mesure de la décroissance du rayon des gouttelettes aurait permis de comparer plus précisément les mesures expérimentales aux résultats numériques, en particulier la chaleur latente de vaporisation soustraite à la gouttelette d'émulsion.

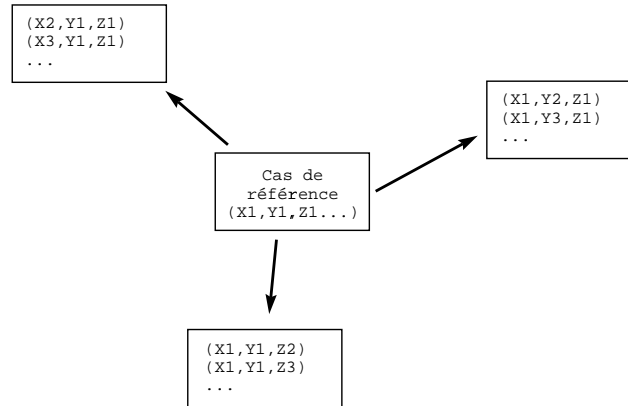


FIG. 2.19 – Le plan d'expérience suivi par Gollahalli [9]

Les propriétés modélisées

Pour valider les expériences de Gollahalli, on modélise du fioul lourd (*Fuel-Oil No.6*, cf. Tab. 2.6 et Fig. 2.10). On implémente pour cela des propriétés réalistes pour un mélange d'hydrocarbures lourds (par exemple, du *n*-hexadécane $C_{18}H_{38}$) avec cependant une fraction (<5%) plus légère (jusqu'à de l'hydrocarbure C_5).

Quelques précisions sont nécessaires à propos des expériences de Gollahalli [9]. Celui-ci utilise du gaz naturel brûlant à un facteur d'air élevé pour créer la température requise en phase gazeuse. Le délai de micro-explosion est mesuré au moyen d'une caméra rapide dont on compte ensuite

les images, soit une incertitude de ± 5 ms sur la mesure du délai de micro explosion. Toutes les micro explosions constatées sont soudaines, uniques et totales sans désintégrations secondaires ou tertiaires. Les gouttelettes d'émulsion allument une flamme de diffusion autour d'elles, mais ces flammes sont vues sur les photographies comme des sillages distants de plus d'un diamètre de la gouttelette d'émulsion. Une modélisation de flamme de diffusion sphérique du type " D^2 -law", prenant en compte un dégagement de chaleur sur une surface sphérique environnant la goutte, serait donc inappropriée.

2.5.1 Comparaisons des résultats

Dans le cas de référence (Tab. 2.7), le critère de micro explosion est vérifié à 251 ms., Gollahalli [9] l'a mesuré à 250 ms. Cette correspondance précise permet de valider également la déviation du délai de micro explosion, quand un seul paramètre diffère du cas de référence. Ainsi les délais de micro explosion expérimentaux mesurés par Gollahalli [9] sont confrontés avec l'intervalle de temps nécessaire à ce que les gouttelettes d'eau sous la surface de la gouttelette d'émulsion atteignent 550 et 600 K. Le critère de micro explosion retenu est : $500K \leq t(T_{w,ext-1}) \leq 600K$. $T_{w,ext-1}$ est également noté T_S dans cette partie. Dans la majorité des cas testés, l'écart entre les durées nécessaires à la couche sous-superficielle pour atteindre ces deux températures s'élève approximativement à 100 ms.

La Fig. 2.20 montre un délai de micro explosion diminuant avec la vitesse relative de l'environnement gazeux, ce qui va dans le sens d'une augmentation du transfert thermique vers la gouttelette d'émulsion. Les résultats numériques et les mesures expérimentales s'accordent étroitement sur tout l'intervalle exploré (moins de 30 ms de différence), à part dans le cas d'une vitesse relative de $7,5 \text{ m.s}^{-1}$. Le cas de référence ayant une vitesse relative de 5 m.s^{-1} , les résultats expérimentaux de Gollahalli [9] sont dans l'intervalle de vitesse entre 3 et 12 m.s^{-1} , des vitesses constatées pour des gouttelettes d'émulsion à la sortie d'un injecteur de chaudière, bien que peu importantes par rapport aux valeurs maximales mesurées (jusqu'à 50 m.s^{-1} [112]). Les valeurs expérimentales du délai de micro explosion sont proches du temps nécessaire à approcher la borne supérieure de la limite spinodale (600 K [13]) selon le modèle de "couches de sphères". Ceci confirme l'hypothèse de gouttelettes d'eau internes prolongeant leur état liquide métastable jusqu'à approcher cette température de 600 K, qui est la plus élevée possible.

Par suite à cette proximité des résultats numériques et expérimentaux sur l'ensemble de l'intervalle, les dérivées numériques et expérimentales du délai de micro explosion par rapport à la vitesse relative sont également situées à des valeurs proches. Au-delà d'une simple comparaison de résultat ponctuel dans une situation donnée, cet accord entre deux tendances montre le réalisme des propriétés thermo-physiques attribuées au fioul, ainsi que la pertinence d'une modélisation fondée sur le transfert thermique convectif et l'évaporation (cf. Tab. 2.2), deux phénomènes exerçant des influences contradictoires, respectivement pour réchauffer et refroidir la gouttelette d'émulsion. L'usage des corrélations de Ranz et Marshall (Eq. 2.8) pour le transfert thermique, ainsi que de Nusselt (Eq. 2.9) pour l'évaporation tient compte de la vitesse relative autour de la gouttelette, et cette prise en compte s'avère ici donner des résultats en accord avec l'expérience.

L'évolution du délai de micro explosion avec la température ambiante (Fig. 2.21) montre également une tendance globale à la diminution. Cette tendance est également observée expérimentalement par Chen et Wang [20]. Le cas de référence (Tab. 2.7) a une température en phase gazeuse de 1400 K, les autres cas mesurés sont entre 1000 et 1500 K, ce qui correspond à des températures réalistes mesurées aux abords d'une flamme de combustible liquide, les températures mesurées dans une flamme de fioul étant plutôt entre 1000 et 2000 K [112]. Néanmoins,

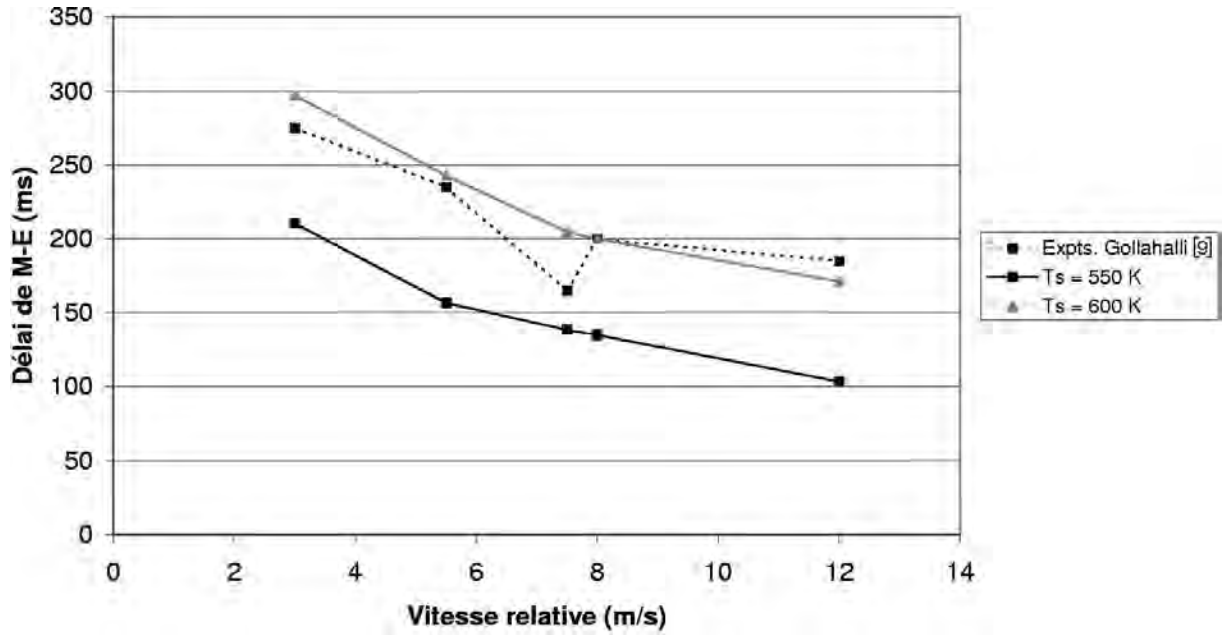


FIG. 2.20 – Variation de la vitesse relative de la phase gazeuse

Gollahalli ayant utilisé une flamme au gaz naturel avec un facteur d'air important pour moduler la température en phase gazeuse [9], il ne lui fut sans doute pas possible de créer ces températures élevées. Cet intervalle de température s'avère tout de même intéressant à étudier, car la micro explosion est détectée surtout à l'issue de l'injecteur, aux abords de la flamme (cf. Fig. 1.46 [21]), là où la température en phase gazeuse peut être significativement inférieure aux températures de flamme mesurées plus loin sur l'axe.

La Fig. 2.21 montre des résultats numériques et expérimentaux proches (moins de 50 ms de différence) pour des températures de 1000, 1375 et 1500 K. Une différence d'approximativement 75 ms est constatée pour la température de 1100 K. L'évolution des mesures expérimentales du délai de micro explosion entre 1000 et 1500 K n'est pas rectiligne, les trois mesures expérimentales disponibles entre 1000 et 1400 K donnent une évolution convexe que les résultats numériques ne suivent que très peu en comparaison, et avec une pente négative globalement accrue de 50%. Cette différence, non pas de valeur, mais de dérivée entre résultats numériques et mesures de Gollahalli peut être mise en relation avec la prise en compte de la température en phase gazeuse T_G dans le modèle de "couches de sphères", qui agit sur l'évaporation à travers des propriétés fonctions de cette température de film, en particulier la pression de saturation (Eq. 2.6).

Par ailleurs, pour une température en phase gazeuse T_G plus élevée (1400 et 1500 K), les résultats numériques et expérimentaux sont proches (moins de 50 ms de différence) de la borne supérieure de la limite spinodale (600 K), alors que pour des températures moins élevées (1000 et 1100 K), ces délais de micro explosion mesurés présentent moins de 75 ms de différence avec la borne inférieure de la limite spinodale (550 K). La différence de dérivées (expérimentale et numérique) du délai de micro explosion par rapport à la température ambiante signalée précédemment peut être mise en relation avec cette tendance : une nucléation atteinte à une température plus basse avec un transfert thermique moins intense depuis la phase gazeuse, et inversement.

On peut également remarquer, pour les résultats numériques, que l'écart entre le temps nécessaire à approcher les bornes supérieure et inférieure de la limite spinodale se resserre de façon

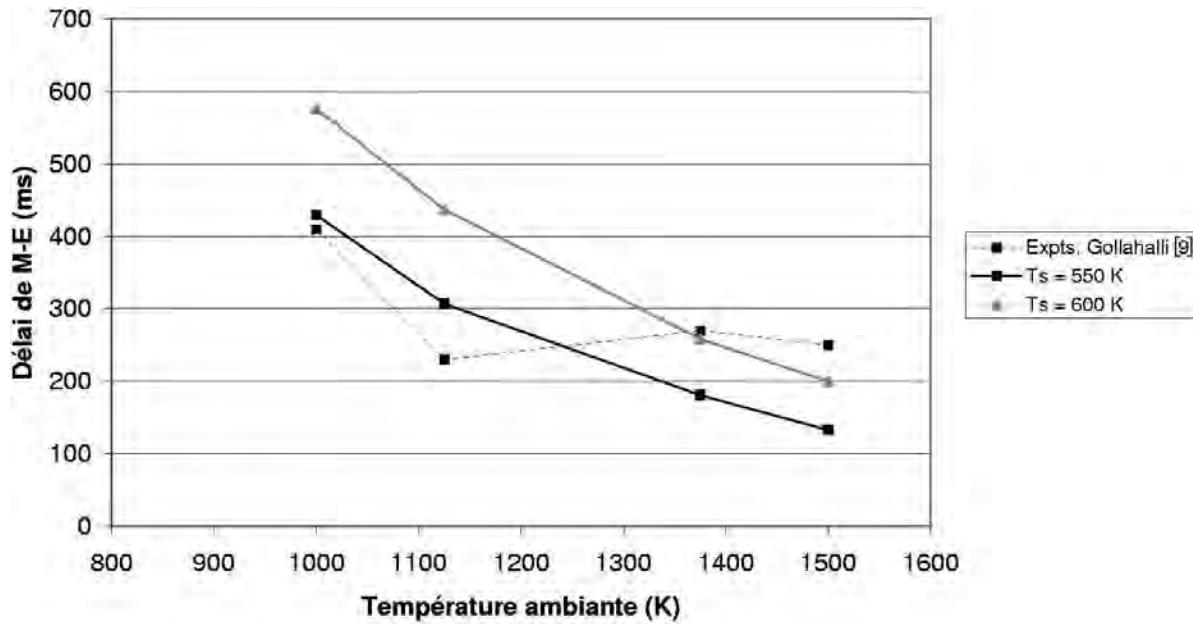


FIG. 2.21 – Variation de la température en phase gazeuse

significative (diminution de moitié) sur l'intervalle de température exploré, ce qui n'est pas le cas avec les autres paramètres étudiés dans cette partie. En l'espèce, il est considéré comme positif que la prédiction du délai de micro explosion devienne plus précise avec une température accrue en phase gazeuse, surtout lorsque celle-ci s'approche des températures de flamme habituellement constatées avec du combustible liquide [112].

La Fig. 2.22 indique une augmentation du délai de micro-explosion avec la fraction massique d'eau, à diamètre constant ($10 \mu m$, comme dans le cas de référence) pour ces gouttelettes d'eau. L'intervalle des fractions d'eau testé est entre 5% et 30%, alors que l'utilisation des émulsions en tant que combustible limite généralement la fraction massique d'eau à moins de 10% (cf. Chap.4). L'accord entre résultats numériques et mesures expérimentales montre la pertinence du coefficient de diffusion gazeuse variable avec la fraction d'eau (Corrélation de Wilke Eq. 2.12), ainsi que de l'hypothèse de *steady depletion* (Eq. 2.5). A l'intérieur de la gouttelette d'émulsion, la prise en compte du transfert thermique (Eq. 2.1) vers des gouttelettes d'eau plus nombreuses retarde également leur approche de la température-limite spinodale. La modélisation conjointe de ces phénomènes, liés à la fraction massique d'eau, en émulsion à l'intérieur de la gouttelette et une fois vaporisée à sa surface aboutit à un accord remarquable entre les pentes numériques et expérimentales du délai de micro explosion évoluant avec la fraction d'eau. Tout comme pour la vitesse relative en phase gazeuse (Fig. 2.20), les résultats numériques et les mesures expérimentales du délai de micro explosion ont des valeurs proches (moins de 25 ms de différence) de la borne supérieure de la limite spinodale (600 K).

La Fig. 2.23 expose la validation avec un rayon variable des gouttelettes d'eau en phase dispersée, à fraction massique d'eau constante. Un décalage d'approximativement 100 ms. est observé dans l'ensemble des cas testés. Le cas de référence ($5 \mu m$ de rayon pour les gouttelettes d'eau internes) ayant été mesuré à 250 ms., la question se pose d'un "offset" expérimental. Par exemple, les gouttelettes d'émulsion peuvent être lâchées d'une hauteur légèrement supérieure à celle indiquée. Les résultats expérimentaux montrent un minimum du délai de micro explosion pour un rayon en phase dispersée de $6 \mu m$. Une telle optimisation pourrait s'avérer de la plus haute im-

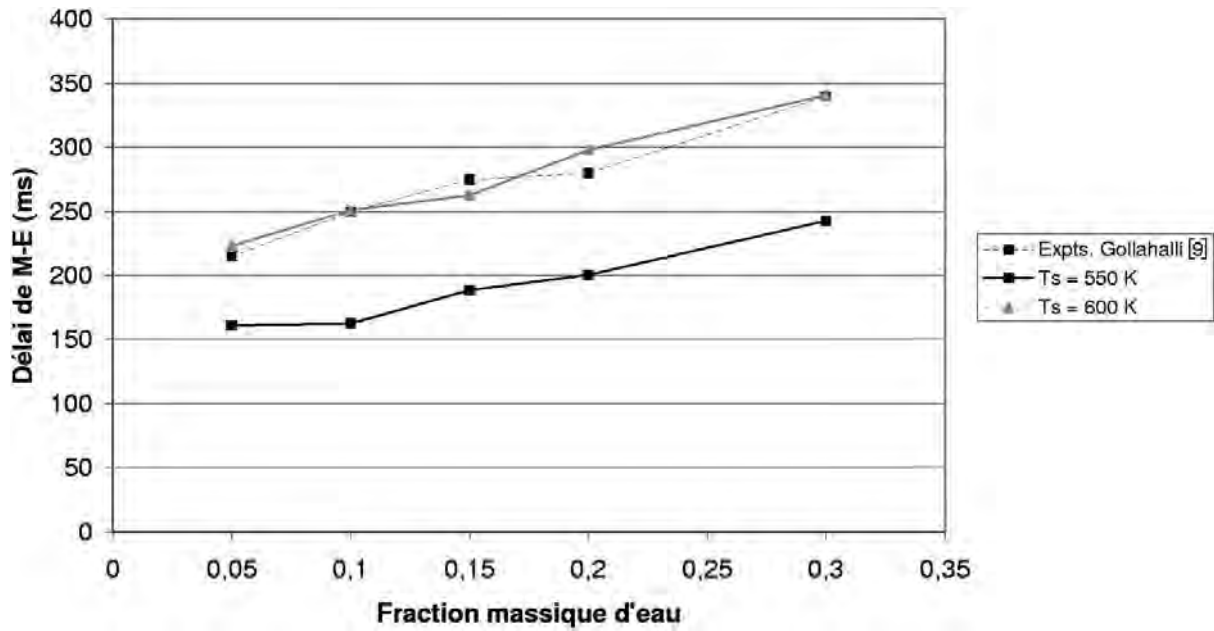


FIG. 2.22 – Variation de la fraction massique d'eau en émulsion

portance pour les exploitants d'installation fonctionnant aux émulsions, qui sont à la recherche de la dispersion *optimale* de l'eau dans le fioul.

Pour une application à la combustion en chaudière, un diamètre des gouttelettes d'eau inférieur à $10\ \mu m$ est préférable, avec des gouttelettes de combustible d'un diamètre moyen (SMD) de $50\ \mu m$ [53].

L'insensibilité du résultat numérique à la variation du rayon des gouttelettes d'eau internes montre que, si leur rayon est effectivement pris en compte dans le transfert thermique vers la phase dispersée d'eau, cela n'a pas d'influence significative sur le délai numérique de micro explosion et donc sur la nucléation, dans cette gamme de rayon entre 4 et $10\ \mu m$. Cela peut être interprété comme une préférence pour la nucléation homogène dans le volume d'eau liquide métastable, plutôt que pour la nucléation hétérogène à l'interface eau/fioul, dont l'aire est diminuée considérablement par ces différents rayons en phase dispersée (cf. Tab. 1.9) sans influence significative, expérimentale comme numérique, sur le délai de micro explosion.

Au niveau de la modélisation, notons que pour les rayons supérieurs à $5\ \mu m$, les gouttelettes sont considérées comme offrant toute leur surface d'échange à l'intérieur de la couche sphérique contenant leur centre. Le grand nombre ($\simeq 10^5$) de gouttelettes internes présent dans l'émulsion permet cette approximation. Tout comme les résultats précédents mais sous réserve d'un éventuel "offset" expérimental, cette comparaison des résultats numériques et expérimentaux indique que la borne supérieure de l'intervalle de limite spinodale (600 K) semble être la plus pertinente pour modéliser le phénomène de micro explosion.

La Fig. 2.24 expose la validation avec une température initiale variable pour la gouttelette d'émulsion. On constate qu'à une température initiale moins élevée (305 K), la micro explosion se produit lorsque les gouttelettes d'eau sous la surface atteignent la borne supérieure de la limite spinodale (600 K), et vice versa. Contrairement à l'ensemble des résultats précédents (avec une température initiale de 300 K) où la borne supérieure (600 K) de l'intervalle de limite spinodale semblait la plus pertinente, il semble qu'avec un accroissement de la température initiale de

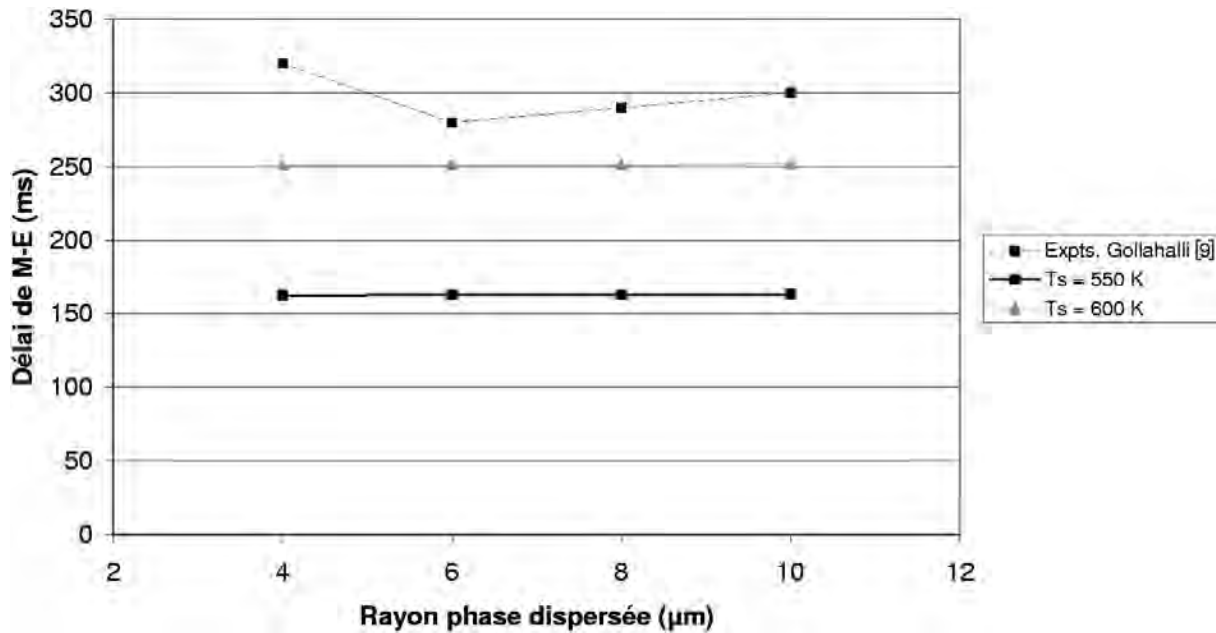


FIG. 2.23 – Variation du rayon initial des gouttelettes internes d'eau

l'émulsion une température moins élevée, se rapprochant d'avantage de 550 K, devienne à son tour plus pertinente. Ce résultat peut signifier que, lors de l'injection dans un brûleur industriel, une température d'injection supérieure est préférable, pour un délai de micro explosion plus bref.

Si l'on considère ensemble ces résultats Fig. 2.24 avec l'évolution selon la température en phase gazeuse Fig. 2.21, on constate que l'intensité du transfert thermique depuis la phase gazeuse vers la gouttelette d'émulsion y produit le même effet :

- **lorsque l'intensité de ce transfert thermique diminue** (température initiale de la gouttelette plus élevée ou température en phase gazeuse plus basse), la mesure expérimentale se rapproche de la durée nécessaire à approcher la borne inférieure de la limite spinodale (550 K)
- **lorsque l'intensité de ce transfert thermique augmente** (température initiale de la gouttelette plus basse ou température en phase gazeuse plus élevée), la mesure expérimentale se rapproche de la durée nécessaire à approcher la borne supérieure de la limite spinodale (600 K)

La Fig. 2.25 expose la validation avec un rayon initial variable pour la gouttelette d'émulsion. Là encore, la mesure du cas de référence ($500 \mu\text{m}$) à 250 ms. pose la question d'un "offset" des mesures expérimentales. De plus, le modèle à couches de sphères signale une évaporation complète de la gouttelette de rayon initial de $250 \mu\text{m}$ dès 150 ms, alors que le résultat expérimental indique une micro explosion 30 ms plus tard. Les résultats numériques comme expérimentaux s'accordent cependant à un délai de micro-explosion augmentant avec le rayon initial, avec une dérivée proche (moins de 30% de différence) entre 350 et $530 \mu\text{m}$ de rayon initial.

Sous réserve d'un possible "offset" expérimental, tout comme la plupart des résultats précédents cette comparaison montre que la durée nécessaire à approcher la borne supérieure de la limite spinodale (600 K) semble plus proche des résultats expérimentaux que celle nécessaire à en approcher la borne inférieure (550 K).

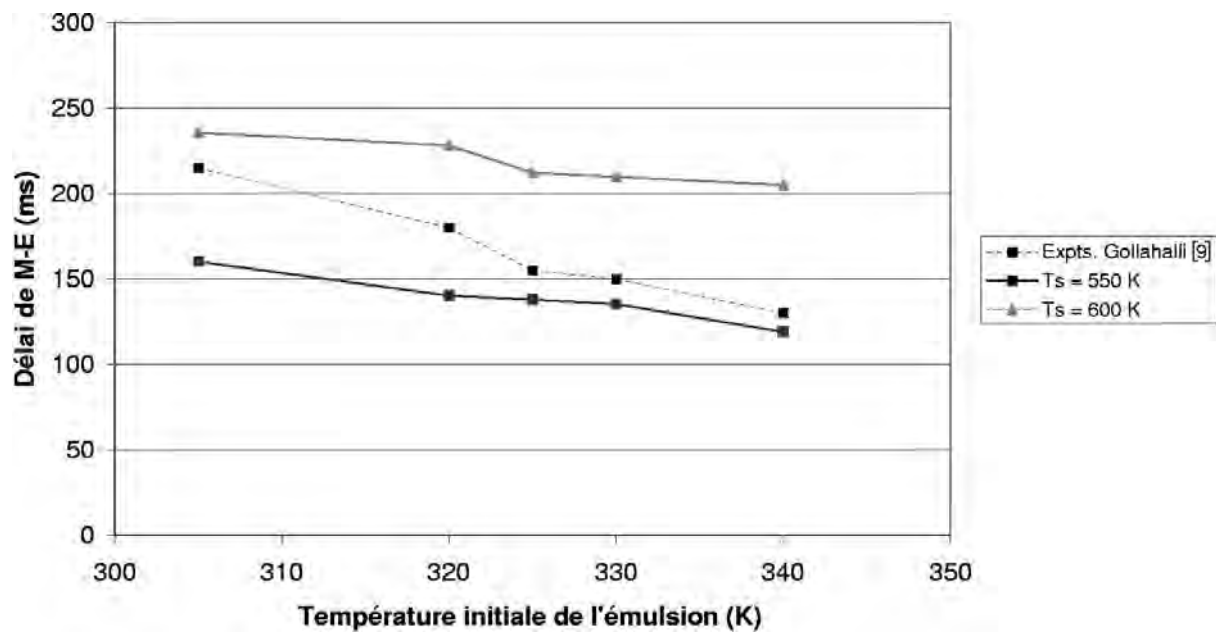


FIG. 2.24 – Variation de la température initiale de la gouttelette d'émulsion

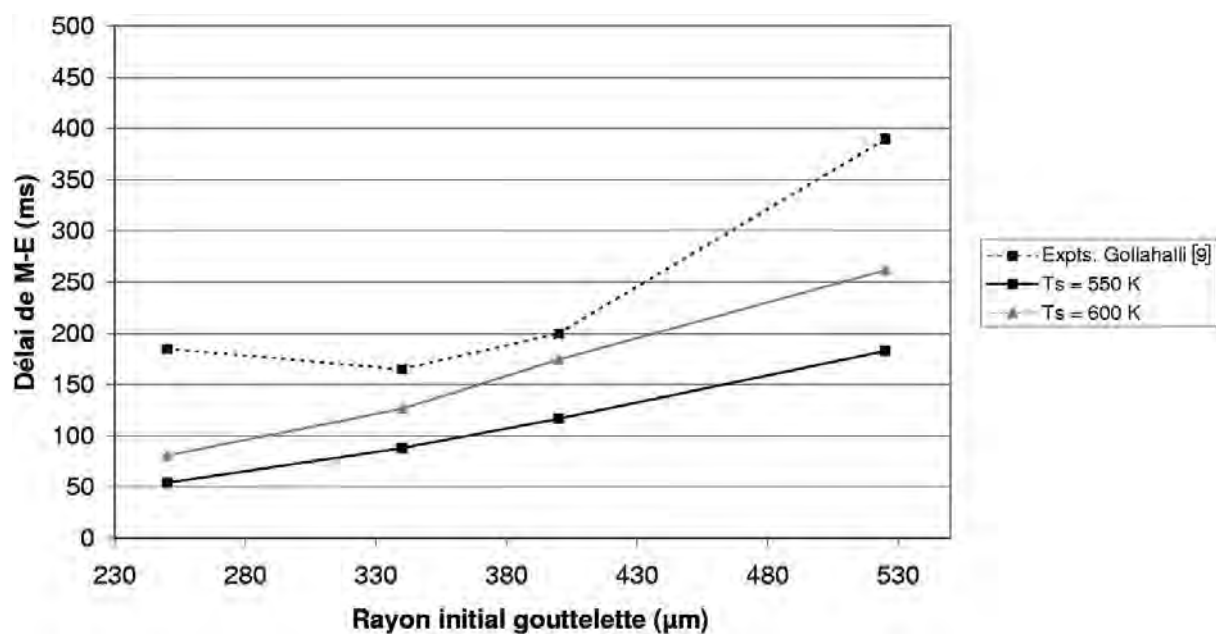


FIG. 2.25 – Variation du rayon initial de la gouttelette d'émulsion

2.5.2 Formulation statistique des écarts

Pour les résultats du modèle à couches de sphères exposés précédemment (Figs.2.25, 2.24, 2.23, 2.22, 2.21, 2.20), il a été calculé une formulation globale des écarts δ . Ceci a pour but de définir un écart par un seul nombre pour les 27 comparaisons entre données expérimentales t_{exp} et délais de micro explosion numériques.

Il a été choisi la formulation suivante (Eq. 2.20) :

$$\begin{cases} t(T_{w,ext} = 550K) \leq t_{exp} \leq t(T_{w,ext} = 600K) & : \delta = 0 \\ t_{exp} \geq t(T_{w,ext} = 600K) \text{ ou bien } t_{exp} \leq t(T_{w,ext} = 550K) & : \\ \delta = \min(|t_{exp} - t(T_{w,ext} = 550K)|, |t_{exp} - t(T_{w,ext} = 600K)|) & \end{cases} \quad (2.20)$$

Avec cette formulation, l'écart moyen est 24,7 ms. pour des délais de micro explosion expérimentaux tous compris entre 200 et 450 ms. Par ailleurs, malgré le faible nombre de cas testés (27), un test statistique a été mené sur la valeur de l'écart δ (Fig. 2.26). On compte le nombre d'occurrences de cet écart inférieur à son propre écart-type. Ceci est le critère de normalité d'une distribution gaussienne de l'écart autour d'un écart nul (accord entre prédiction du modèle et mesure expérimentale). Ce critère est vérifié au-delà de 68% d'occurrences de l'écart inférieur à son propre écart-type.

Dans 70 % des cas, on a un écart inférieur à son propre écart-type. Par ailleurs l'écart moyen entre les résultats numériques et les mesures expérimentales (δ par rapport à la valeur expérimentale) est de 10,2 %.

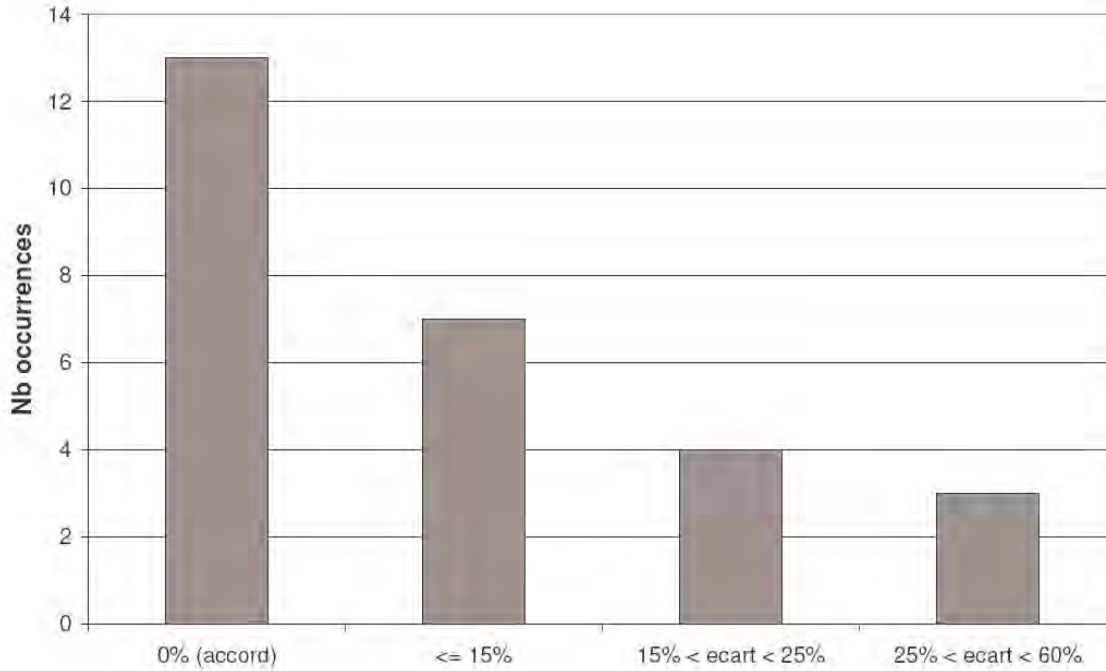


FIG. 2.26 – Test statistique sur l'écart δ

2.6 Conclusion

En conclusion, la correspondance statistique, dans 27 cas différents, entre la prédiction du délai de micro explosion et sa mesure confirme la validité du critère qui a été défini, dans le cas d'une gouttelette isolée. Cependant, le critère proposé n'est qu'un point de départ vers des études plus complètes, pourquoi pas d'autres thèses, sur la mesure du délai de micro explosion dans des situations inhérentes à un spray en combustion, par exemple lorsque la goutte traverse un front de flamme ou entre en collision avec une autre goutte. Ce premier résultat permet tout de même d'utiliser ce modèle dans une simulation de spray en combustion, permettant de constater l'évolution due à un combustible émulsionné par rapport à un combustible monophasique.

En raison de ses conséquences thermiques (chaleur latente de vaporisation) pour la gouttelette, la décroissance du diamètre de la gouttelette devrait être mesurée au cours d'expériences en *Drop Tower* dont les résultats seraient destinées à être confrontés à ce modèle.

Chapitre 3

Modèle de combustion en spray

Le modèle de la gouttelette d'émulsion individuelle, permettant de prédire son délai de micro explosion, peut à présent être inclus dans un modèle global de combustion en spray, incluant le mouvement des gouttelettes, leurs multiples interactions avec la phase gazeuse environnante et les réactions de combustion dans ladite phase gazeuse. L'objectif est de simuler des flammes pour comparaison, avec et sans émulsion. Une comparaison des champs de température obtenus est ainsi effectuée sur le plan qualitatif avec des mesures expérimentales disponibles dans la littérature.

Le code source des modifications apportées au modèle standard de combustion en spray ("user-defined functions" du logiciel FLUENT) est partiellement reproduit en annexe A, à travers quelques "fonctions-clefs" du modèle.

3.1 Modélisation de la phase gazeuse

Le modèle de combustion en spray comprend une phase gazeuse (modèle stationnaire de type eulérien), et une phase liquide sous forme de flux stationnaires de gouttelettes en mouvement et en interaction avec la phase gazeuse (transferts de chaleur et de masse, suivi lagrangien).

Dans la phase gazeuse sont calculées les équations relatives à :

- la conservation de la masse (transport de plusieurs espèces chimiques)
- le bilan de quantité de mouvement
- le bilan d'énergie thermique
- la modélisation de la turbulence (modèle $k-\epsilon$ standard)
- le taux local de réaction de combustion (modèle *Eddy-dissipation*)

L'utilisation, pour un modèle de combustion en spray, d'un modèle de turbulence $k-\epsilon$ [114, 131, 132, 133] conjointement à un modèle de combustion *Eddy-dissipation* [134] sont des choix couramment effectués dans la littérature.

Le domaine de la simulation est en 2D, avec un maillage quadratique (Fig. 3.1); il représente une chambre de combustion de chaudière idéalisée. Sur le côté gauche, un flux d'air au profil de vitesse uniforme est injecté (Tab. 3.1). Le côté droit est un échappement libre. Le fioul est modélisé

par du *n*-nonadécane $C_{19}H_{30}$ tant dans les gouttelettes liquides qu'à l'état de vapeur; son point d'ébullition est 620 K.

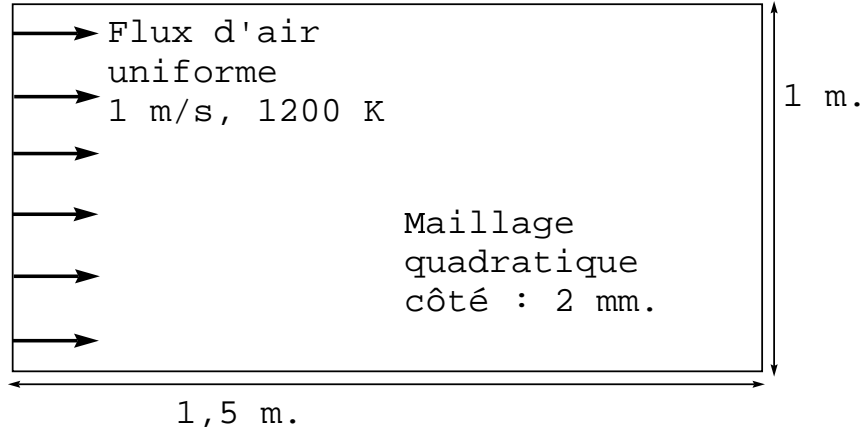


FIG. 3.1 – *Le domaine de simulation*

Paramètre	valeur
$U (m.s^{-1})$	1
$k (m^2.s^{-2})$	0,045
$\epsilon (m^2.s^{-3})$	0,1
$T (K)$	1200
fractions massiques dans le flux de gaz	
O_2	0,235
H_2O	0,005
CO_2	0,005
N_2	0,755
$C_{19}H_{30}$	0

TAB. 3.1 – *Condition à la limite gauche du domaine*

Le transport de masse est modélisé par l'Eq. 3.1 où S est le terme source de matière, qui prend en compte le fioul et l'eau des gouttelettes qui s'évaporent vers la phase gazeuse (Eqs. 3.15).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S \quad (3.1)$$

Le bilan de quantité de mouvement est reproduit par les Eqs. 3.2, 3.3, τ étant le tenseur des contraintes et \vec{F} étant les forces extérieures subies par le fluide, ici la force exercée par les gouttelettes liquides sur leur environnement gazeux en réaction à leur force de traînée (cf. Eq. 3.10).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + \vec{F} \quad (3.2)$$

$$\tau = \mu \left[\left(\nabla \vec{v} + \vec{v}^T \right) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \right] \quad (3.3)$$

La conservation de l'énergie est exprimée par l'Eq. 3.4. Le terme-source S_h est non nul dans le cas de la combustion en phase gazeuse : en effet, il réunit les contributions de la chaleur dégagée par la combustion (Eq. 3.8), de la chaleur transmise à la gouttelette de combustible (Eq. 3.12), et de l'évaporation de l'eau de l'émulsion (Eq. 3.13).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = - \nabla \cdot \left(\sum_j h_j J_j \right) + S_h \quad (3.4)$$

La turbulence est prise en compte par le modèle k- ϵ [135]. Ce modèle est décrit comme approprié dans une géométrie simple, où les lignes de courant de l'écoulement sont présumées rester proches de parcours rectilignes [136]. Il est également spécifié pour un haut nombre de Reynolds, où la prise en compte de turbulence est justifiée par l'effet négligeable de la viscosité moléculaire. Dans le cas simulé ici (Fig. 3.1), un rapide calcul fondé sur la condition à la limite gauche (Tab. 3.1) donne un nombre de Reynolds s'élevant à 62500. Puisque la turbulence est avérée avec un nombre de Reynolds supérieur à 2000, le modèle k- ϵ est donc considéré comme approprié. L'absence, dans le cas traité ici, de "swirl" ou d'écoulement contraint par une géométrie plus complexe [131] ne nous a pas incité à opter pour le modèle RNG k- ϵ . De même, l'absence présumée de couches limites importantes en tant qu'objets d'étude, de gradients de pression exerçant une influence significative, ou de larges recirculations ne nous a pas non plus poussés à utiliser d'autres variantes du modèle de turbulence k- ϵ . Dans la chaudière modélisée Fig. 3.1 où la flamme reste à distance (plus de 20 cm) des parois, le traitement de la turbulence à ces parois ne fait pas l'objet d'une prise en compte spécifique, bien que le modèle k- ϵ offre cette possibilité, tant sur le plan mécanique que thermique [131].

Utilisé dans le cadre de la combustion en spray, le modèle k- ϵ est connu pour présenter quelques inexactitudes en cas de flammes incluses dans un écoulement au "swirl" important [133, 137], ce qui n'est pas le cas ici du fait du profil uniforme de vitesse sur le bord gauche du domaine (cf. Tab. 3.1).

Le modèle k- ϵ (Eqs. 3.5, 3.6, 3.7) est constitué de deux équations de transport, permettant à l'énergie cinétique turbulente k d'une part et à son taux de dissipation ϵ , fonction de la longueur caractéristique des tourbillons de petite dimension (*Eddies*) d'autre part, d'être pris en compte séparément [135].

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon \quad (3.5)$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (3.6)$$

$$\rho \frac{D\epsilon}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - \rho C_{2\epsilon} \frac{\epsilon^2}{k} \quad (3.7)$$

μ_t représente la viscosité turbulente, G_k est la génération d'énergie cinétique turbulente k par le gradient de vitesse, $C_{1\epsilon}$, $C_{2\epsilon}$ et $C_{3\epsilon}$ sont des constantes, ainsi que σ_k et σ_ϵ sont les nombres de Prandtl turbulents respectivement pour k et ϵ . Toutes ces constantes ont leurs valeurs reproduites Tab. 3.2.

Constante	valeur
$C_{1\epsilon}$	1,44
$C_{2\epsilon}$	1,92
$C_{3\epsilon}$	0,09
σ_k	1
σ_ϵ	1,3

TAB. 3.2 – Constantes du modèle $k-\epsilon$

La cinétique locale de combustion est fournie par le modèle *Eddy-dissipation* Eq. 3.8. Ce modèle est fondé sur la durée caractéristique de mélange turbulent $\tau_{mix} = \frac{k}{\epsilon}$; si celle-ci décroît jusqu'à une valeur faible par rapport à l'unité, on voit que l'expression de la vitesse de réaction va augmenter à l'inverse. Le choix du modèle *Eddy-dissipation* est dû au fait que la durée caractéristique de réaction (cinétique chimique du type Arrhenius) τ_{chem} est très inférieure (de 2 ordres de grandeur dans les simulations présentes [138]) à τ_{mix} . On peut donc considérer que la durée de la réaction chimique est négligeable, une fois les réactifs mis en présence par la turbulence. Y est la fraction massique présente, ν est le coefficient stoechiométrique (cf. Eq. B.3), M la masse molaire, A et B sont des constantes empiriques respectivement égales à 4 et $\frac{1}{2}$ (r : espèces réactifs, p : espèces produits).

$$R_{i,r} = \nu'_{i,r} M_{i,r} A \rho \frac{\epsilon}{k} \times \min \left(B \frac{\sum_P Y_P}{\sum \nu_{j,r} M_{j,r}}, \min_r \left(\frac{Y_r}{\nu'_r M_r} \right) \right) \quad (3.8)$$

3.2 La phase liquide : gouttelettes, injection et modélisation

Chaque flux stationnaire de gouttelettes identiques consiste en un débit de gouttelettes "bénéficiant" d'un suivi lagrangien. Ainsi les gouttelettes liquides sont en interaction (transfert de chaleur et de masse) avec la phase gazeuse environnante. La majeure partie de la modélisation concerne indifféremment les gouttelettes de combustible pur (monophasique) et émulsionné, cependant les spécificités de l'émulsion sont également exposées.

Un bilan de quantité de mouvement est appliqué à la gouttelette pour déterminer sa vitesse (Eq. 3.9), F_d étant la force de traînée par unité de masse de goutte liquide lancée à une vitesse donnée, dimensionnée en $[s^{-1}]$. La force de traînée de la gouttelette F_d est donnée par la formule Eq. 3.10. Le coefficient de traînée C_d (Eq. 3.11) est adapté à des nombres de Reynolds pour la gouttelette Re_d variables, pouvant s'élever jusqu'à des valeurs importantes : la corrélation de Morsi et Alexander [139] est utilisée à cet effet (Tab. 3.3).

$$\frac{du_d}{dt} = F_d (u_G - u_d) \quad (3.9)$$

$$F_d = C_d \frac{\pi D_d^2}{4} \frac{1}{2} \rho_d (u_d - u_G)^2 \quad (3.10)$$

$$C_d = a_0 + \frac{a_1}{Re_d} + \frac{a_2}{Re_d^2} \quad (3.11)$$

Re_d	a_0	a_1	a_2
$Re_d \leq 0,1$	0	24	0
$0,1 \leq Re_d \leq 1$	3,69	22,73	0,09
$1 \leq Re_d \leq 10$	1,22	29,2	-3,89
$10 \leq Re_d \leq 10^2$	0,62	46,5	-116,7
$10^2 \leq Re_d \leq 10^3$	0,364	98,33	-2778

TAB. 3.3 – Constantes pour le calcul de C_d [139]

Le transfert thermique entre la gouttelette et son environnement gazeux est pris en compte par l'Eq. 3.12. Le transfert radiatif n'y est pas pris en compte (cf. Tab. B.2). Le dernier terme $L \frac{dm_d}{dt}$ exprime l'enthalpie perdue dans la vaporisation du fioul, contenu dans l'émulsion ou monophasique. En aucun cas la vaporisation de l'eau n'est incluse dans ce bilan; en effet la chaleur latente de l'eau est soutirée à la phase gazeuse environnante (terme S_h de l'Eq. 3.4). Ceci est fondé sur l'hypothèse selon laquelle les gouttelettes d'eau se vaporisent alors qu'elles sont déjà en contact avec la phase gazeuse environnante. Le terme puit de chaleur S_h de l'Eq. 3.4 se voit ainsi modifié par la contribution exprimée Eq. 3.13. Par économie de temps de calcul, l'Eq. 3.12 considère une gouttelette de fioul pur à température homogène et superficielle T_d . Dans le cas de l'émulsion T_d est la température superficielle de la gouttelette, fournie par le modèle de "couches de sphères". En cas d'ébullition (température supérieure ou égale au point d'ébullition T_{bp} du fioul, égal à 620 K) l'Eq. 3.12 est toujours appliquée avec une température de la gouttelette T_d constante égale au point d'ébullition. Comme les gouttelettes d'émulsion subissent la micro explosion avant d'atteindre cette température, l'ébullition est considérée seulement pour les gouttelettes de fioul pur.

$$m_d C_{p_d} \frac{dT_d}{dt} = h A_d (T_G - T_d) + L \frac{dm_d}{dt} \quad (3.12)$$

$$dm_{H_2O} \times L_{V,H_2O} \quad (3.13)$$

Le coefficient de transfert convectif h est issu de la corrélation de Ranz et Marshall [85] (Eq. 3.14). Cette corrélation permet de prendre en compte l'écoulement gazeux autour des gouttelettes, spécialement de sa vitesse relative à travers le nombre de Reynolds de la gouttelette Re_d .

$$Nu = \frac{h d_d}{\lambda_G} = 2 + 0.6 \times Re_d^{0,5} Pr^{0,33} \quad (3.14)$$

Ebullition et évaporation sont considérées comme s'excluant mutuellement. La modélisation de l'évaporation est identique pour les gouttelettes de fioul pur et d'émulsion. L'évaporation est modélisée par la diffusion de la surface de la gouttelette vers la phase gazeuse (Eq. 3.15). Ce transfert de masse, gouverné par le coefficient de transfert k_G , est de nature diffusive aussi bien que convective à travers la corrélation de Nusselt (Eq. 3.17), où K est le coefficient de diffusion moléculaire des vapeurs, et où le nombre de Schmidt est entre parenthèses dans le deuxième terme du second membre. L'hypothèse de vapeur saturée au-dessus de la surface de la gouttelette (cf. §.1.2.2) est appliquée (Eq. 3.16). Tout comme la corrélation de Ranz et Marshall (Eq. 3.14) vis-à-vis du transfert thermique, la vitesse relative de l'écoulement gazeux autour de la gouttelette est prise en compte à travers le nombre de Reynolds de la gouttelette Re_d .

$$N_i = k_G (C_s - C_G) \quad (3.15)$$

$$C_s = \frac{P_{sat}(T_d)}{RT_d} \quad (3.16)$$

$$\frac{k_G D_d}{K} = 2 + 0.6 \times Re_d^{0.5} \left(\frac{\mu}{\rho K} \right)^{0.33} \quad (3.17)$$

3.2.1 Modélisation des gouttelettes d'émulsion (micro explosion)

Les gouttelettes d'émulsion bénéficient d'une modélisation spécifique, notamment pour le phénomène de micro explosion (Fig. 3.2). En plus des différences de modélisation exposées précédemment (Eq. 3.12), cinq ajouts sont effectués à la modélisation d'une gouttelette de fioul pur pour modéliser une gouttelette d'émulsion de l'eau dans le fioul :

- Evaporation d'eau avec le combustible dans le rapport de leur concentration respective (hypothèse de *steady depletion*, cf. §.1.3.1 et modèle de "couches de sphère" Chap. 2) et soutirage de la chaleur latente de vaporisation de l'eau à la phase gazeuse
- Modèle de "couches de sphères" : distribution radiale de température et critère de micro explosion
- Disparition de la gouttelette d'émulsion à la micro explosion
- Source de vapeur d'eau à l'endroit de la micro explosion
- Injection des "gouttelettes-filles", avec une distribution aléatoire de diamètres et de vitesses

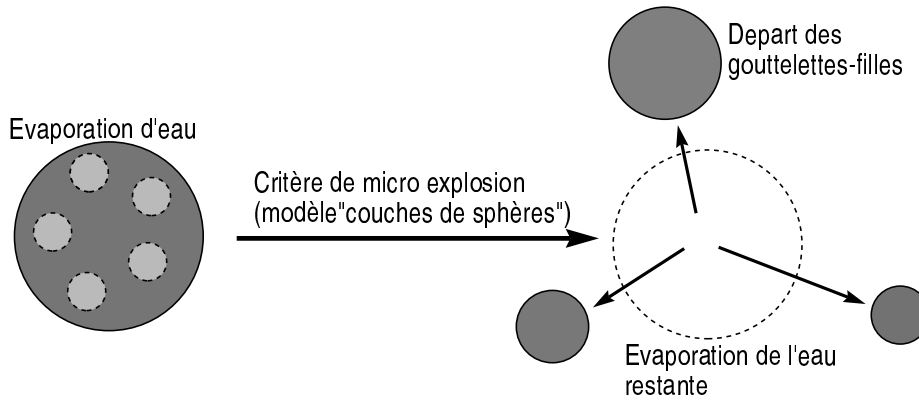


FIG. 3.2 – Modélisation d'une gouttelette d'émulsion

Ces cinq ajouts sont incorporés au suivi lagrangien des gouttelettes d'émulsion. Ils représentent une modélisation déterministe du phénomène de micro explosion à une échelle sub-millimétrique.

L'émulsion modélisée dans ce spray en combustion a pour paramètres : 5% Vol. d'eau et un diamètre interne des gouttelettes d'eau de $8 \mu m$ (Tab. 3.4).

L'hypothèse de "steady depletion"

La présence de l'eau dans l'émulsion est prise en compte, par une source de vapeur d'eau (terme source S , Eq. 3.1). Pour déterminer la quantité d'eau s'évaporant, l'hypothèse de *steady depletion* est appliquée (Eq. 3.18), tout comme dans le modèle de "couches de sphères" exposé Chap.2.

$$dm_{H_2O} = \frac{w}{1-w} dm_f \quad (3.18)$$

Le critère de micro explosion

Le modèle de *couches de sphère* est appliqué aux gouttelettes d'émulsion. Il reprend à l'identique les Eqs. 3.12 à 3.17 pour les transferts de chaleur et de masse avec la phase gazeuse. En particulier la température de la gouttelette T_d est la température de la couche superficielle T_{ext} . Ce modèle calcule une distribution radiale de température dans la gouttelette d'émulsion.

La gouttelette d'émulsion est dotée d'un critère de micro explosion (Eq. 3.19) fourni par le modèle de "couches de sphère". Il consiste à vérifier que les gouttelettes internes d'eau de la couche inférieure à la couche superficielle s'approchent de la température de limite spinodale (entre 550 et 600 K, cf. §.2.4.2).

$$T_{w,ext-1} \geq 600K \quad (3.19)$$

Source de vapeur d'eau à l'endroit de la micro explosion

À la micro explosion, toute l'eau liquide présente dans la gouttelette d'émulsion est considérée comme instantanément vaporisée. Dans la cellule du maillage correspondant à l'endroit de la micro explosion, le terme source S de l'Eq. 3.1 se voit ajouter la contribution Eq. 3.20, Q_d étant le débit d'un flux de gouttelettes d'émulsion :

$$Q_d \times \omega \quad (3.20)$$

Diamètres et vitesses initiaux des gouttelettes-filles

Pour la micro explosion, les seules mesures par diagnostic laser disponibles dans la littérature font état d'un diamètre moyen (SMD) réduit de moitié avec une émulsion par rapport au combustible pur (cf. Tab. 1.25). Ainsi dans ce modèle, la micro explosion divise en première approche le fioul encore présent dans la gouttelette d'émulsion en huit gouttelettes filles.

Une micro explosion en huit gouttelettes filles de diamètres exactement identiques semble irréaliste. Par conséquent, les diamètres des gouttelettes filles sont distribués aléatoirement autour de la moitié du diamètre de la gouttelette d'émulsion (Fig. 3.3). Les cinq premières gouttelettes filles ont un diamètre choisi aléatoirement dans l'intervalle $D/2 + / - 0.25D$, et les trois restantes sont de même diamètre, choisi de façon à ce que l'ensemble des huit gouttelettes-filles totalise le volume de fioul restant dans la gouttelette d'émulsion à la micro explosion.

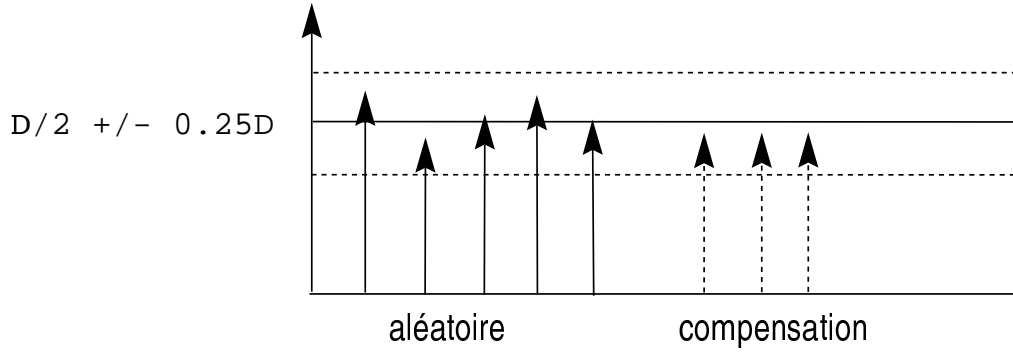


FIG. 3.3 – La distribution de diamètre des gouttelettes-filles

Dans ce modèle 2D, les huit "gouttelettes-filles" sont injectées avec une vitesse initiale $V_{dd,i}$ (Eq. 3.21) comprenant la vitesse de la gouttelette d'émulsion $V_{d,emuls}$ et une vitesse relative d'angle uniformément réparti entre 0 et $\frac{7\pi}{4}$. Le module de cette vitesse relative initiale V_i des gouttelettes-filles est compris entre 8 et 15 $m.s^{-1}$.

$$V_{dd,i} = V_{d,emuls} + V_i \times \exp\left(\frac{(i-1) \times \pi}{8}\right) \quad (3.21)$$

Cet ordre de grandeur choisi pour la vitesse relative initiale des "gouttelettes-filles" est fondé sur plusieurs résultats, tant théoriques qu'expérimentaux :

- les calculs préliminaires reproduits en annexe H, fondés sur le travail d'expansion de la vapeur d'eau lors de la micro explosion, et la conversion partielle de ce travail en énergie cinétique pour les "gouttelettes-filles"
- la durée (de l'ordre de la milliseconde) du "flash" (combustion écourtée du fait de la micro explosion) observé autour de gouttelettes d'émulsion en combustion (à cet égard, les Figs. 1.44 et 1.45 sont significatives, bien que moins facilement quantifiables)
- la mesure de la distribution de vitesse moyenne dans un spray avec et sans émulsion par Mizutani *et al.* [112] reportée Fig.3.4 (vitesse moyenne inférieure avec micro explosion du fait de "gouttelettes-filles" rétrogrades par rapport à la gouttelette d'émulsion)
- les calculs théoriques et les mesures expérimentales par J.F. Dooher *et al.* [140] donnant une vitesse de gouttelettes-filles entre 5 et 10 $m.s^{-1}$.

L'injection d'un spray

L'injection de combustible est définie par l'apparition de flux de gouttelettes plans définis en 2 dimensions, de concentration en eau constante mais avec d'autres paramètres initiaux (vitesse, diamètre, température) variables. Le spray est modélisé d'après des mesures de vitesse et de diamètre obtenues par diagnostic laser (Fig. 3.5), à *froid -sans combustion-*, dans la littérature [26]. Il reproduit les tendances observées le plus souvent dans une injection de combustible dans une chaudière. L'indice i sert à décrire les propriétés de vitesse, diamètre et débit des flux de gouttelettes. Il est égal à 1 à l'extrémité du spray, et maximal ($i_{max} = 120$) pour l'injection centrale à la vitesse horizontale. La trace du plan de symétrie de l'injection est reproduit en

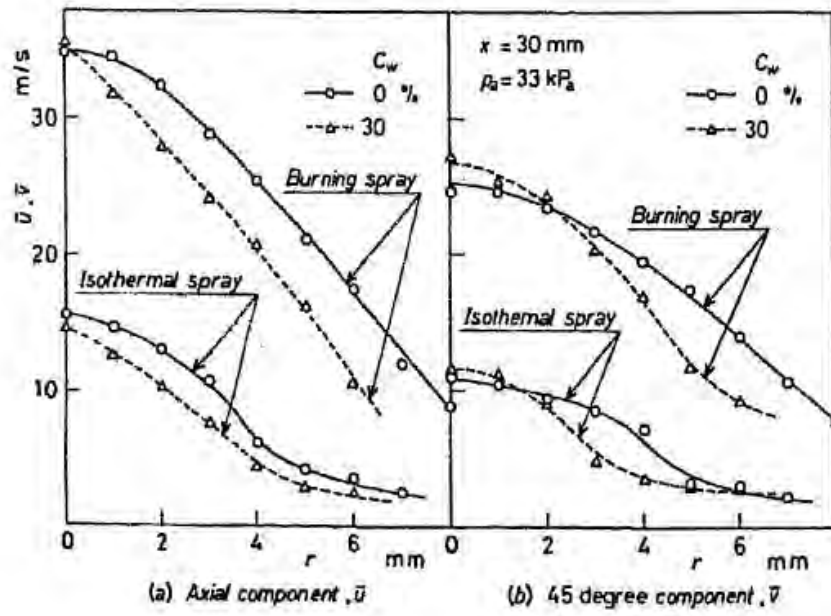


FIG. 3.4 – Champs de vitesse moyenne dans un spray en combustion, avec et sans émulsion [112]
- C_W : contenu volumique d'eau

pointillés Fig. 3.5. Par économie de temps de calcul, l'injection totalise 239 flux de gouttelettes, créés à 2 cm. du bord gauche du domaine (Fig. 3.1).

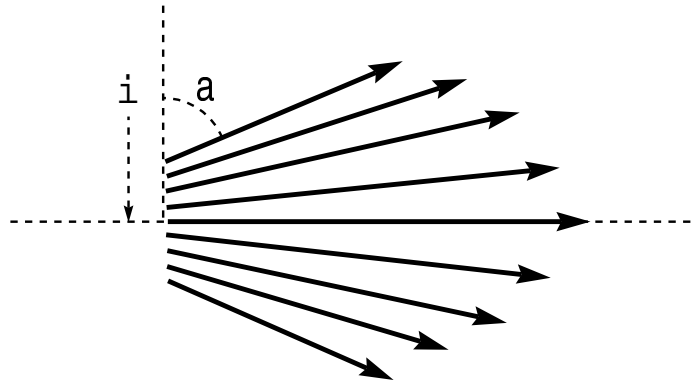


FIG. 3.5 – Les vitesses initiales pour l'injection du spray

Les vecteurs représentés Fig. 3.5 sont les vecteurs vitesse initiaux. En effet, la vitesse est plus faible aux extrémités (15 m.s^{-1}) et plus élevée au centre du spray (70 m.s^{-1}) [112] (Eq. 3.22). Par contre, les diamètres ($Diam$) sont plus petits au centre ($120 \mu m$) et plus larges aux extrémités ($200 \mu m$) [26] (Eq. 3.23). L'angle a est bien sûr minimal aux extrémités, égal à $\frac{\pi}{2}$ au centre. Son évolution n'est pas linéaire afin d'éviter une trop grande disparité angulaire de puissance injectée (Eq. 3.24).

$$|| \vec{v} ||(i) = 15 + 55 \times \frac{i}{i_{max}} \quad (3.22)$$

$$Diam(i) = 200.10^{-6} - 80.10^{-6} \times \frac{i}{i_{max}} \quad (3.23)$$

$$a(i) = a + \left(\frac{\pi}{2} - a \right) \times \left(\frac{i}{i_{max}} \right)^{1,2} \quad (3.24)$$

L'Eq. 3.25 permet de garantir que le même nombre de gouttelettes soit injecté par seconde pour tous les flux de gouttelettes. Ici le débit maximal aux extrémités du spray $Q_d(0)$ est égal à $27,5 \text{ mg.s}^{-1}$, soit pour la totalité du spray un débit de $3,6 \text{ g.s}^{-1}$. Avec un PCI de 40 MJ.kg^{-1} pour le fioul lourd, la puissance injectée est donc 144 kW de façon à permettre une éventuelle validation de ce modèle en chaudière de cet ordre de puissance.

$$Q_d(i) = Q_d(0) \times \frac{Diam(i)^3}{Diam(0)^3} \quad (3.25)$$

3.3 Tests préliminaires de discrétisation

Dans cette section, la modélisation exposée précédemment est simplement appliquée à deux gouttelettes d'émulsion. Ces tests préliminaires de discrétisation permettent de valider l'utilisation du modèle de "couches de sphère" pour les gouttelettes liquides dans le modèle de combustion en spray. Concernant la phase gazeuse, un test de maillage permet de valider la discrétisation retenue sur l'ensemble du domaine.

Nombre de couches sphériques

Seuls deux trains de gouttelettes d'émulsion sont présents dans la chambre de combustion modélisée (Fig. 3.6). Ces deux flux ont des paramètres initiaux distincts (Tab. 3.4), "bornant" un intervalle réaliste de paramètres pour l'injection d'un spray. Les gouttelettes d'émulsion sont injectées avec une vitesse horizontale, à une distance de 40 cm. excluant toute influence mutuelle. Les débits sont ajustés pour que le même nombre de gouttelettes par seconde soit injecté dans chaque flux (Eq. 3.25).

Les tests consistent à simuler différents nombre de couches de discrétisation pour ces gouttelettes d'émulsion, pour en constater l'effet sur leurs délais de micro explosion. En effet, rappelons que celui-ci est fourni par le modèle de "couches de sphères" (cf. chapitre précédent) incorporé au suivi lagrangien des gouttelettes d'émulsion. Lorsque ce délai est écoulé, les gouttelettes d'émulsion disparaissent du domaine.

On constate Fig. 3.7 que les délais de micro explosion ne varient plus de façon significative à partir de 18 couches de discrétisation; c'est le nombre de couches qui sera appliqué ultérieurement dans le modèle de combustion en spray. Un nombre de couches trop important (au-delà de 30) réduirait trop leur épaisseur par rapport aux gouttelettes internes d'eau (diamètre $8 \mu m$, 5% Vol. d'eau).

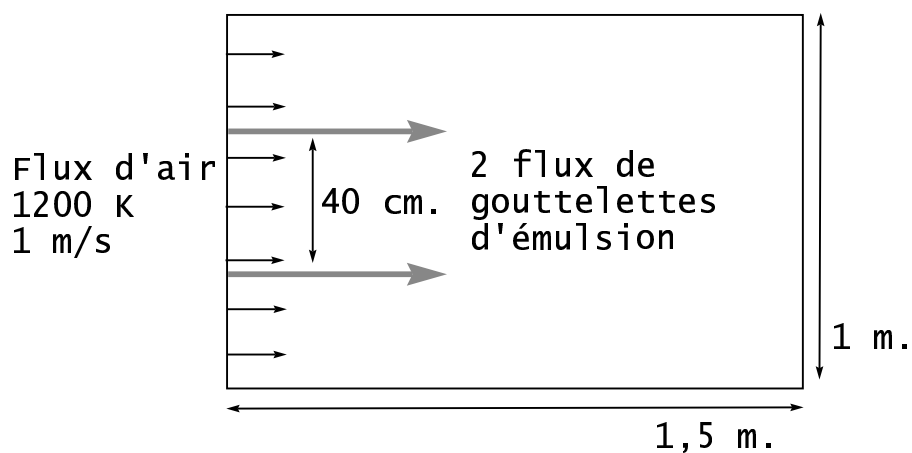


FIG. 3.6 – Tests préliminaires de discrétisation

Paramètre	emulsion 1	emulsion 2
Température initiale de la gouttelette d'émulsion (K)	400	
Vitesse initiale ($m.s^{-1}$)	70	15
Diamètre initial (μm)	120	200
Débit du flux ($\mu g.s^{-1}$)	6	27,5
Fraction d'eau	5%	
Diamètre initial des gouttelettes internes d'eau (μm)	8	
Nombre de couches de discrétisation	de 9 à 27	

TAB. 3.4 – Les paramètres initiaux pour les tests de discrétisation

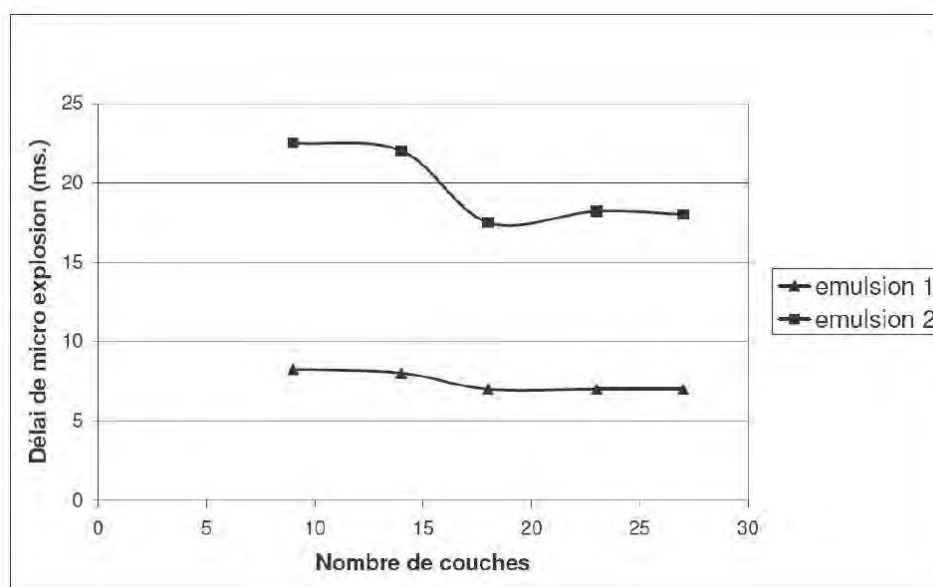


FIG. 3.7 – Le critère de micro explosion issu du modèle à couches de sphères sous FLUENT

Test de maillage sur l'ensemble du domaine

Le domaine Fig. 3.1 est maillé avec un maillage quadratique de 1,5 mm de côté, pour utiliser une méthode aux volumes finis. L'ensemble du spray d'émulsion est intégré à la simulation, avec la micro explosion et le départ des gouttelettes-filles. La convergence est atteinte après 2700 itérations, les gouttelettes liquides ayant leur modélisation re-calculée toutes les 200 itérations consacrées à la phase gazeuse.

La Fig. 3.8 montre le taux local de réaction de combustion obtenu sur l'ensemble du domaine. Les simulations ultérieures utilisent un maillage plus large (2 mm).

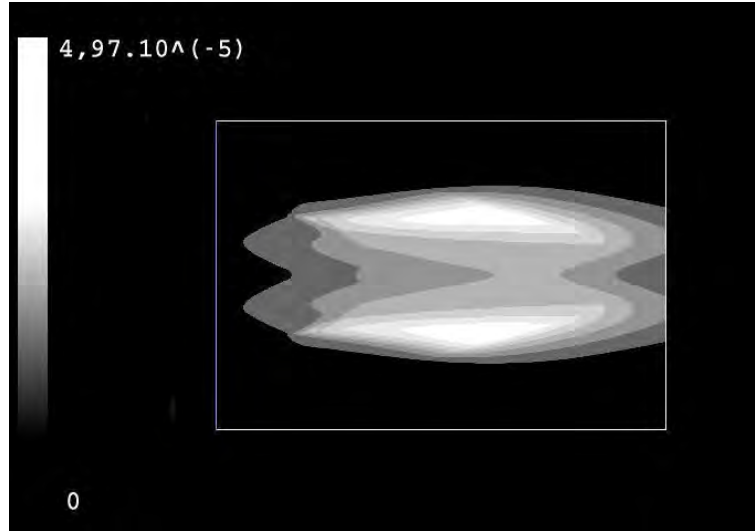


FIG. 3.8 – *Spray d'émulsion en combustion - taux local de réaction de combustion ($\text{kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)*

3.4 Résultats

Le modèle de combustion en spray fournit la trajectoire et l'évolution des gouttelettes, le champ de température et de taux local de combustion de la flamme. Les résultats de la modélisation sont exposés ici, avec et sans émulsion. Une comparaison en est faite sur le plan qualitatif avec des mesures expérimentales sur une flamme.

La méthode numérique utilisée est une méthode aux volumes finis, avec un maillage de 2 mm de côté dans le domaine montré Fig. 3.1. La convergence est atteinte après 2500 itérations, les gouttelettes liquides ayant leur modélisation re-calculée toutes les 200 itérations consacrées à la phase gazeuse. Pour leur suivi lagrangien, les gouttelettes ont un pas de temps compris entre 0,4 et 2 μs selon leur vitesse.

Spray et micro explosion

Les gouttelettes étant injectées avec une vitesse importante relativement à la phase gazeuse (15 à 70 m.s^{-1} contre 1 m.s^{-1}), leur trajectoire est rectiligne jusqu'à évaporation complète. Avec

le fioul pur comme avec l'émulsion, elles restent dans le champ délimité à gauche du domaine (en pointillés) Fig. 3.9.

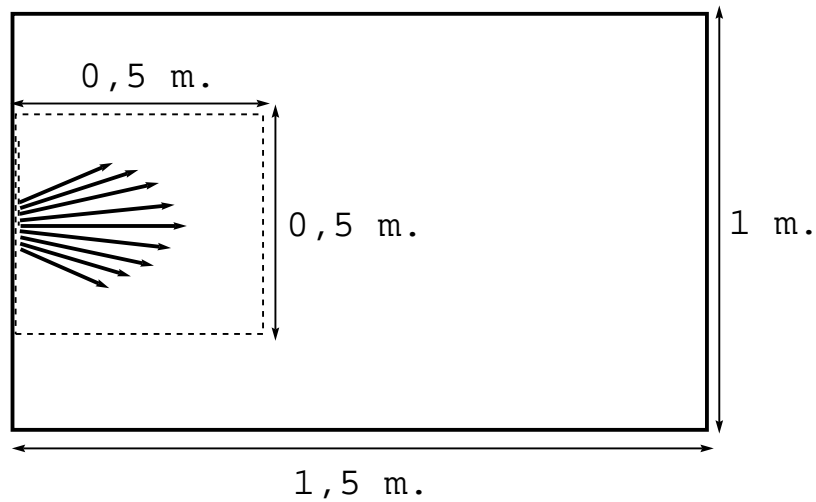


FIG. 3.9 – *Injection des gouttelettes*

Une étude est réalisée sur les diamètres et les vitesses des gouttelettes injectées, afin de déterminer si la forme du spray est due -ou non- à une différence dans le calcul de la force de traînée (Tab. 3.3). En effet la forme du spray injecté, conséquence directe de la durée de vie des gouttelettes, est elle-même déterminante sur la morphologie de la flamme en aval, que l'on va comparer avec et sans émulsion. Cette étude est reportée ici seulement pour le spray d'émulsion, où la micro explosion vient modifier la forme du spray injecté en abrégant le parcours des gouttelettes.

Les résultats de la simulation permettent d'obtenir le diamètre, et le module de la vitesse des gouttelettes d'émulsion. 6 trains (ou flux) de gouttelettes sont choisis dans l'injection symétrique du spray pour établir ces résultats (Fig. 3.10). Avec les 120 flux de gouttelettes injectés sur un côté symétrique du spray, les indices choisis sont indiqués Tab. 3.5. Ils permettent de considérer approximativement 1 train de gouttelettes sur 20 pour obtenir l'évolution et la tendance globale au sein du spray d'émulsion injecté (Fig. 3.5).

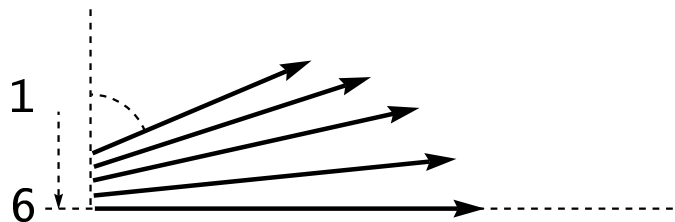


FIG. 3.10 – *6 gouttelettes choisies dans le spray*

La Fig. 3.11 montre la décroissance du diamètre des 6 gouttelettes au cours du temps, interrompue par la micro explosion. On constate, comme exposé précédemment, que les diamètres des gouttelettes sont de diamètre légèrement inférieur au premier pas de temps, ensuite la fraction

Numéro	Indice dans le spray (de 1 à 120 sur un côté de l'injection symétrique)
1	1
2	20
3	45
4	70
5	95
6	120

TAB. 3.5 – Les 6 flux de gouttelettes d'émulsion choisis pour établir les résultats

d'eau est prise en compte, entraînant une légère augmentation de leur diamètre. La décroissance du rayon de ces gouttelettes, son évolution concave au cours du temps peuvent être mis en relation avec d'autres résultats numériques obtenus par Sazhin (Fig. 2.12 [130]), voir également la décroissance du rayon Fig. 1.29. A l'instant de la micro explosion, le diamètre prend une valeur nulle.

Globalement, le délai de micro explosion n'évolue pas de façon linéaire avec les indices de la disposition dans le spray; les délais de micro explosion, gouvernés par le modèle de "couches de sphères" exposé précédemment, sont très proches (moins de 0,2 ms. de différence) aux indices 4 et 5, correspondant respectivement à 70 et 95 sur 120 flux de gouttelettes d'un côté symétrique de l'injection. Les délais de micro explosion sont entre 10 et 22 ms : il sont plus brefs au centre du spray, avec un diamètre plus petit et une vitesse plus élevée. Le modèle de "couches de sphères" fournit là les mêmes tendances pour l'évolution du délai de micro explosion que dans les résultats exposés au Chap.2 : raccourcissement du délai de micro explosion avec une vitesse relative croissante en phase gazeuse, et avec un diamètre initial décroissant pour la goutte d'émulsion.

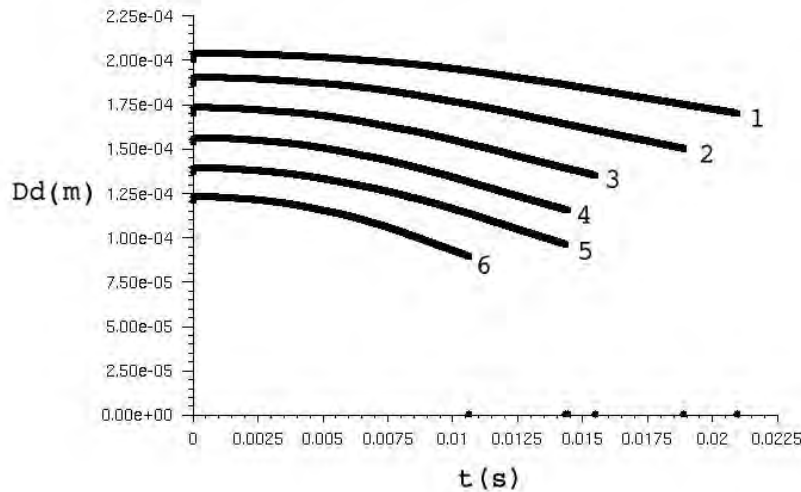


FIG. 3.11 – Diamètres des gouttelettes d'émulsion injectées

Les constantes d'évaporation correspondant à ces décroissances de diamètre des gouttelettes

sont reportées Tab. 3.6. On constate que la constante d'évaporation est maximale entre les numéros 3 et 4, correspondant respectivement aux indices 45 et 70 sur 120 injections d'un côté symétrique de l'injection du spray. Au sein de l'ensemble du spray, les constantes d'évaporation sont comprises entre 0,4 et 0,8 $mm^2.s^{-1}$, avec une température en phase gazeuse de 1200 K et des vitesses entre 15 et 70 $m.s^{-1}$.

Numéro	χ ($mm^2.s^{-1}$)
1	0,5
2	0,4
3	0,7
4	0,8
5	0,7
6	0,7

TAB. 3.6 – Les constantes d'évaporation

La Fig. 3.12 montre les modules des vitesses des gouttelettes d'émulsion au cours du temps, les flux numérotés 4 et 5 ayant été exclus pour ne pas se superposer aux autres courbes. On constate une diminution importante (plus de 50%) de la vitesse des gouttelettes sur l'axe du spray, en revanche la diminution est plus ténue (à peine 20%) pour les gouttelettes avec une vitesse initiale moins importante aux extrémités du spray.

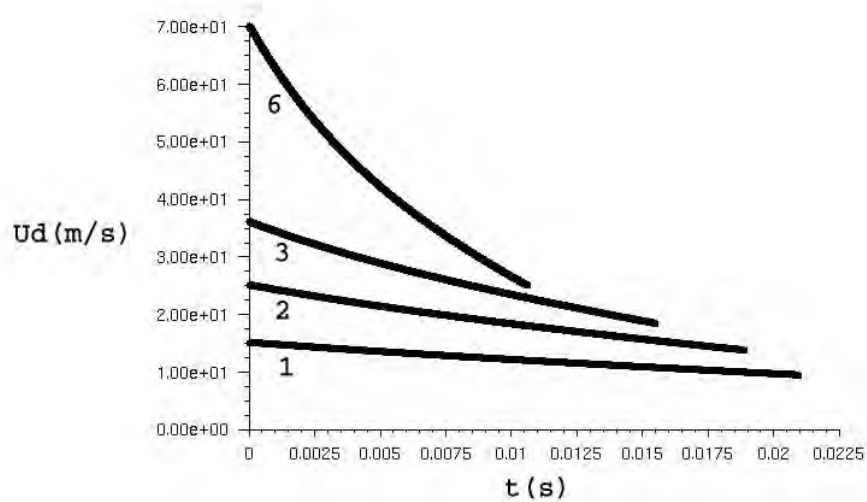


FIG. 3.12 – Vitesses des gouttelettes d'émulsion injectées

Ces résultats de vitesse et de diamètre permettent d'obtenir une approximation du nombre de Reynolds des gouttelettes Re_d Eq. 3.26 avec une viscosité cinématique de l'air (ν_G) égale à $1,5.10^{-5} m^2.s^{-1}$. Les nombres de Reynolds peuvent être estimés ainsi en raison des vitesses des gouttelettes, d'une valeur importante par rapport à la phase gazeuse environnante (valeur initiale 1 $m.s^{-1}$, contre 15 à 70 $m.s^{-1}$ pour les gouttelettes).

$$Re_d = \frac{U_d D_d}{\nu_G} \quad (3.26)$$

Cette estimation de Re_d est reportée Tab. 3.7 pour les flux de gouttelettes numérotés 1, 3 et 6. Ces résultats peuvent être mis en relation avec le calcul du coefficient de traînée des gouttelettes suivant Re_d (Tab. 3.3 [139]). En effet, le coefficient de traînée est ici le même pour toutes ces gouttelettes d'émulsion, avec Re_d entre 100 et 1000. Par conséquent, un coefficient de traînée différent n'est pas à l'origine d'une décroissance plus importante de la vitesse pour la gouttelette numérotée 6 (Fig. 3.12). La forme différente du spray d'émulsion par rapport au spray de fioul pur sera seulement due à la micro explosion, il n'y existe pas de rupture dans le calcul du coefficient de traînée (Tab. 3.3).

Numéro	Re_d	
	initial	Micro explosion
1	205	128
3	408	225
6	560	170

TAB. 3.7 – *Les nombres de Reynolds*

Influence de la micro explosion sur les contours du spray

Les Figs. 3.14 et 3.13 montrent la présence de gouttelettes liquides dans les cellules du maillage, délimitée en noir, afin de comparer la forme du spray avec et sans micro explosion. Ces images indiquent que les gouttelettes à l'extrémité du spray, celles au diamètre initial plus large et à la vitesse moindre (à partir de 15 m.s^{-1}), subissent la micro explosion plus tôt dans leur durée de vie relativement aux gouttelettes de l'axe du spray. Sur l'axe de l'injection, où la vitesse est plus élevée (jusqu'à 70 m.s^{-1}) la micro explosion est bien présente, mais l'effet est moindre sur la longueur de la trajectoire des gouttelettes et donc sur la forme du spray.

Pour l'émulsion, les "gouttelettes-filles" sont toutes totalement évaporées dans une sphère de 2 centimètres de rayon autour du lieu de la micro explosion, rendant ce phénomène localisé aux contours du spray, dans ces conditions et avec les paramètres retenus ici.

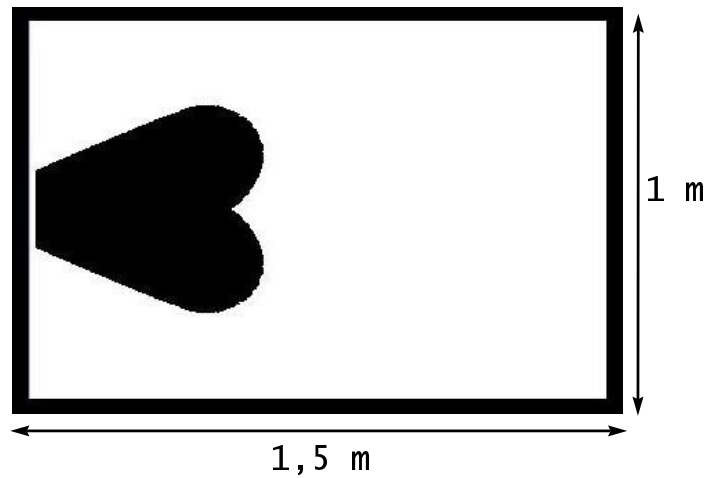


FIG. 3.13 – *Fioul pur - présence de gouttelettes liquides*

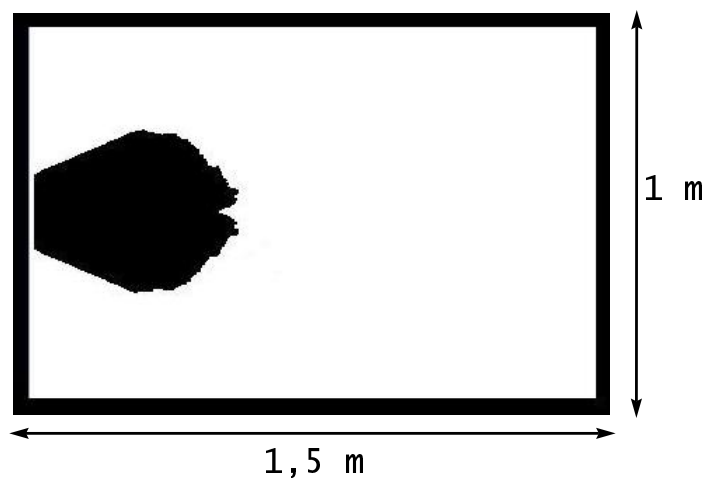


FIG. 3.14 – *Emulsion - présence de gouttelettes liquides (y compris les "gouttelettes filles")*

Allure de flamme et champs de température

Le modèle de combustion en spray fournit l'allure globale de la flamme, avec le champ du taux local de combustion (Figs. 3.15, 3.16) dans le domaine de simulation défini Fig. 3.1. Le résultat Fig. 3.15 comparé à la Fig. 3.8 constitue un test de maillage, permettant d'en conclure la non-influence de la discrétisation appliquée en phase gazeuse. Avec le fioul pur, par rapport à l'émulsion on obtient une flamme plus longue et plus large, avec un taux de combustion maximum 60% inférieur, réparti de façon plus homogène sur l'ensemble de la surface. Ceci est en concordance avec la tendance observée dans une étude expérimentale [112] : une flamme d'émulsion plus courte, plus lumineuse et plus intense sur son axe par rapport au combustible pur. Les flammes issues de la présente modélisation ont deux secteurs où le taux de combustion est plus important, sur les extrémités latérales. Ces résultats soutiennent le postulat d'une combustion plus complète avec le combustible émulsionné, du fait d'une flamme plus courte, au taux local de combustion plus élevé. Au cours d'études expérimentales, la tendance d'une longueur de flamme d'émulsion grossièrement proportionnelle à la fraction de fioul dans l'émulsion [11] a été signalée. En considérant les disparités du taux local de combustion qui sont plus importantes avec l'émulsion qu'avec le fioul pur, l'hypothèse d'un transfert thermique et massique également plus importants peut être mise en avant, d'où un meilleur mélange entre espèces chimiques, en particulier sur l'axe de la flamme.

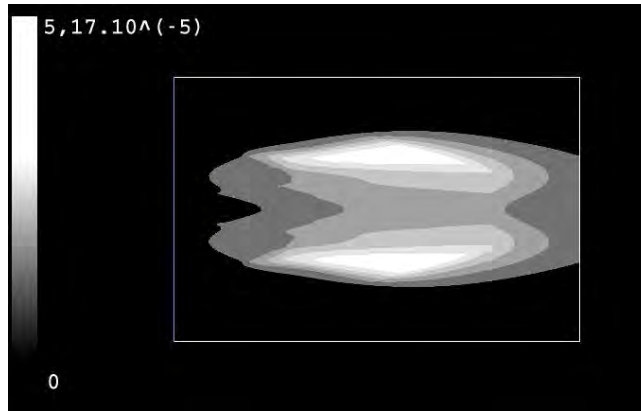


FIG. 3.15 – *L'émulsion - taux local de réaction de combustion ($\text{kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)*

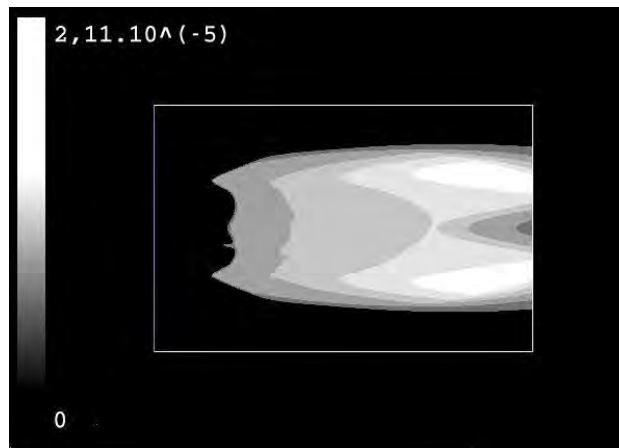


FIG. 3.16 – *Le fioul pur - taux local de réaction de combustion ($\text{kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)*

La comparaison des champs de température (distributions transversales de température à différentes positions sur l'axe, Figs. 3.17, 3.18) avec et sans émulsion confirme la tendance selon laquelle la flamme d'émulsion est plus intense sur son axe (températures supérieures de $\simeq 300$ K pour $y = 0$) que la flamme de fioul pur. En outre, les températures plus élevées obtenues avec l'émulsion sont interprétées comme la conséquence d'un taux local de combustion supérieur de plus de 50% à celui obtenu avec le fioul pur.

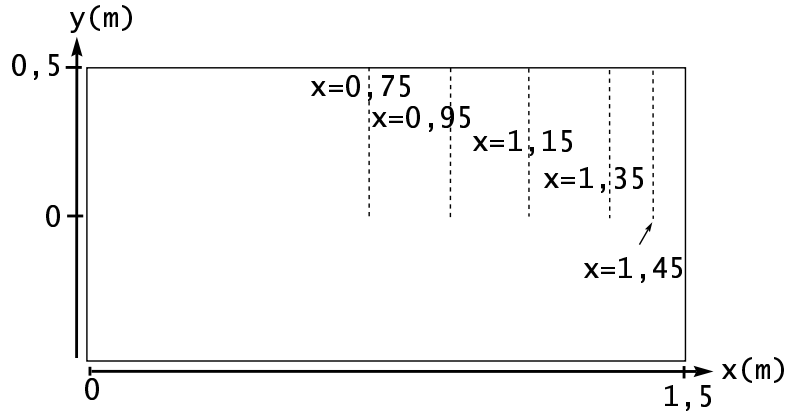


FIG. 3.17 – Lignes d'abscisses choisies pour le champ de température

Sur le plan qualitatif, une comparaison peut être établie avec les mesures de Mizutani *et al.* [112] à différentes positions sur l'axe de la flamme, similaires aux champs de températures précédents (Fig. 3.18). Ces mesures portent sur une flamme d'émulsion (30% d'eau dans le fioul) et de combustible pur. En plus de l'allure générale des champs de température qui s'accorde avec les résultats numériques, l'accroissement de la température sur l'axe ($r = 0$) avec l'émulsion par rapport au combustible pur est également significatif. Les auteurs signalent une flamme d'émulsion plus courte et plus intense sur son axe qu'avec le fioul, l'axe de la flamme étant difficilement visible mais accessible aux mesures de température.

3.5 Conclusion

Le potentiel de l'émulsification est bien avéré et reproduit théoriquement : on obtient une flamme plus courte et plus intense sur son axe avec une émulsion, par rapport à un combustible monophasique. De plus, le champ de température résultant de la flamme avec et sans émulsification du combustible présente une similitude qualitative avec des mesures expérimentales.

Une suite à donner à ces résultats serait une validation expérimentale de l'utilisation d'un combustible avec et sans émulsion sur banc d'essai industriel. Dans la micro explosion, le nombre de "gouttelettes filles" est encore à étudier : un diagnostic optique pourrait indiquer dans le spray d'éventuelles déviations par rapport à la diminution du diamètre moyen (SMD) de moitié, à différents endroits de la flamme.

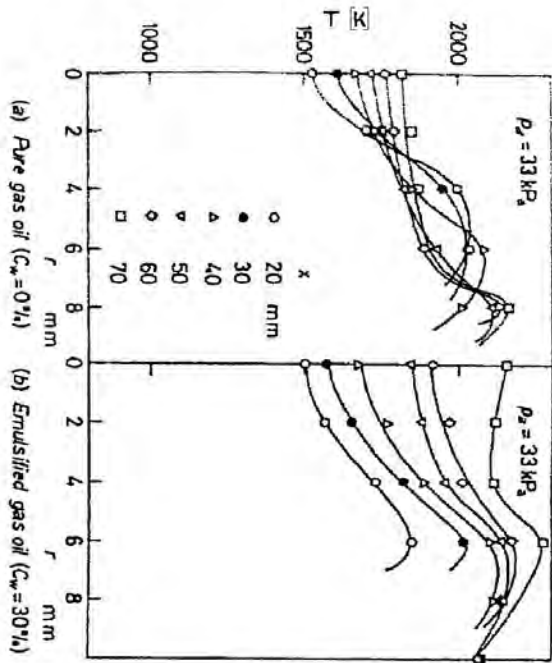
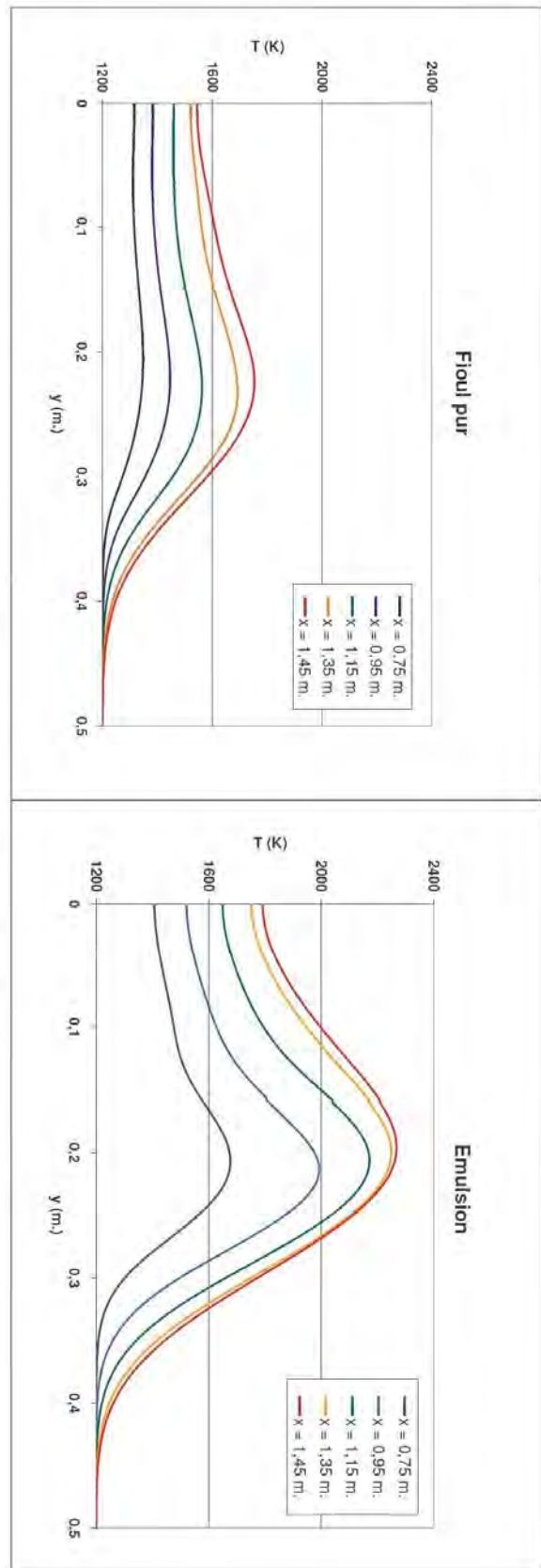


FIG. 3.18 – Comparaison des champs de température - modèle de combustion en spray (en haut) et mesures par Mizutani et al. (en bas) [112]

Chapitre 4

Etude expérimentale de la combustion des émulsions en chaudière

Ce chapitre présente la campagne expérimentale réalisée sur chaudière, où notamment la pollution en particules est mesurée, dans le cas de la combustion du fioul lourd pur et en émulsion. De plus, la granulométrie des particules émises a pu être mesurée pour fournir un indicateur de micro explosion. Les installations utilisées, la préparation du combustible, le protocole d'essais, les résultats des mesures et leurs interprétations possibles sont présentés successivement.

4.1 Installations et moyens de mesure

Dans cette section, les installations expérimentales de combustion sont présentées (Fig. 4.1). Il s'agit principalement d'une cuve contenant 800 litres avec mélangeur pour l'émulsification du combustible, dimensionnée dans le cadre de cette thèse, et d'une chaudière GUILLOT fonctionnant entre 150 et 300 kW. C'est-à-dire une chaudière industrielle de puissance modeste, en cohérence avec les objectifs industriels de cette thèse. Le fioul lourd (FOL) est acheminé dans cette cuve d'émulsification à partir d'une cuve qui lui est spécifique, où il est chauffé à $\simeq 70^\circ C$ afin d'abaisser sa viscosité (cf. Fig. 1.5) et de faciliter son écoulement.

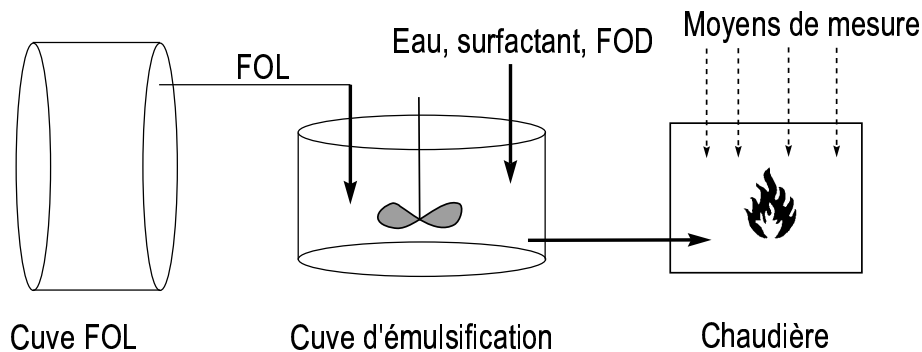


FIG. 4.1 – L'installation d'essais (FOL = Fioul Lourd, FOD = Fioul Domestique)

La cuve d'émulsification (Fig. 4.2) est une cuve en matière plastique (polymère) contenant 800 litres, soit approximativement 24 heures d'essais de la chaudière à puissance maximale (300 kW). Cette cuve, étant en matière plastique et destinée à une installation de puissance modeste, n'est ni chauffée, ni calorifugée. La face supérieure de la cuve est dotée d'un couvercle amovible, pour l'ajout de composants en petites quantités et pour le prélèvement de combustible émulsionné à des fins d'inspection au microscope. Elle inclut un fond conique et quatre contrepales réparties sur les côtés, pour guider l'écoulement vertical du fluide, et permettre ainsi un mélange, ou une émulsification optimale de l'ensemble du combustible qu'elle contient. Au cours de tests préliminaires avec une cuve remplie d'eau, ce mouvement d'écoulement vertical a bien été constaté. Il en fut de même par la suite avec les mélanges de fioul lourd (FOL) et fioul domestique (FOD), et avec les émulsions. L'agitateur (*Milton Roy Mixing*) disposé sur la cuve est un agitateur électrique d'une puissance de 11 kW, dont l'hélice située à 20 cm. du fond de la cuve est optimisée pour l'émulsification. La cuve d'émulsification est reliée (Fig. 4.1) à une cuve de Fioul lourd (FOL) pur, qui peut y déverser une quantité déterminée. Les autres composants (fioul domestique (FOD), surfactant, eau) sont ajoutés à travers l'ouverture de la face supérieure ("Plan de pose" Fig. 4.2).

Le fioul domestique (FOD) est ajouté comme additif pour abaisser la viscosité du combustible. Sa faible viscosité cinématique ($6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ à 20°C) permet de former un combustible qui ne nécessite pas de chauffage de la cuve, ni des canalisations d'alimentation de la chaudière : c'est un objectif industriel de ce travail.

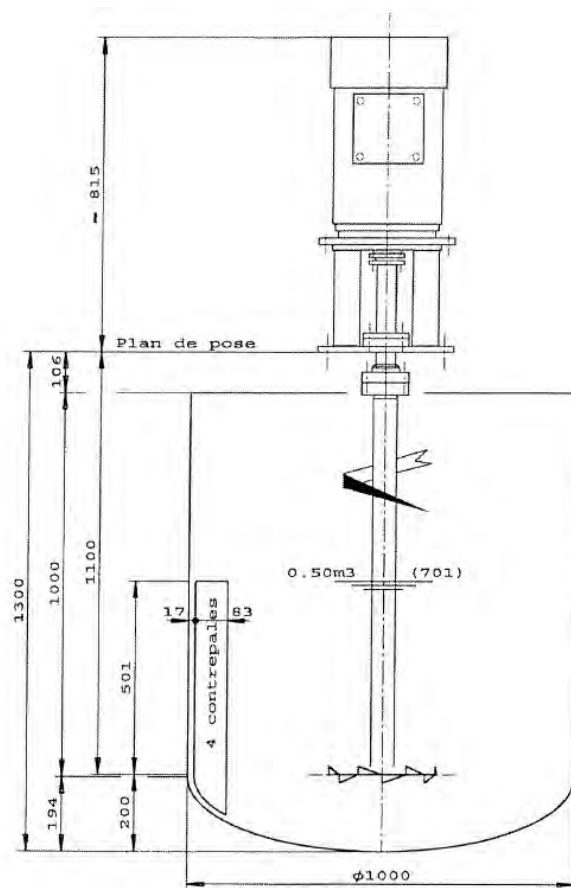


FIG. 4.2 – La cuve d'émulsification
(plan reproduit avec l'autorisation de la société MILTON ROY MIXING)

La chaudière d'essais GUILLOT (Fig. 4.5, chambre de combustion représentée en perspective Fig. 4.3) est perforée de 2 hublots, l'un latéral pour apercevoir le spray en combustion à la sortie du brûleur, l'autre axial pour apercevoir la chambre de combustion par la face opposée au brûleur. Ces hublots ne permettent toutefois pas de mesurer la longueur de flamme, car ils ne permettent pas d'apercevoir la seconde moitié (aval) de la chambre de combustion. Trois thermocouples sont disposés sur une paroi latérale de la chambre de combustion. Ces thermocouples sont à l'intérieur de tubes en céramique "doigt de gant" ne constituant pas une mesure quantitative de champ de température de la flamme, mais un indice de stabilisation thermique de la chambre de combustion, généralement atteinte avec des températures entre 800 et 900°C.

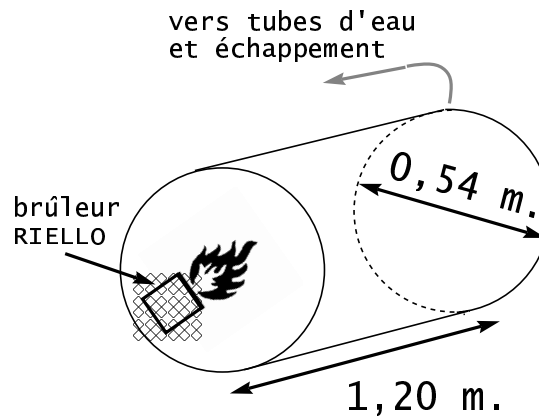


FIG. 4.3 – Schéma en perspective de la chambre de combustion (chaudière GUILLOT)

Le brûleur RIELLO (Fig. 4.4) fonctionne à deux allures, soit à puissance maximale, soit à mi-puissance. A titre indicatif, en injectant du Fioul domestique (FOD), ces allures sont respectivement 300 et 150 kW. La pression et la température d'injection sont réglables (réchauffeur, thermostat de régulation et manomètre sur le brûleur) pour affiner le réglage de puissance fondé sur le choix préalable de l'une de ces deux allures. Au cours de cette campagne expérimentale, seule l'allure de puissance maximale est utilisée. La puissance thermique est absorbée par des tubes d'eau autour desquels passe l'écoulement des gaz issus de la combustion.

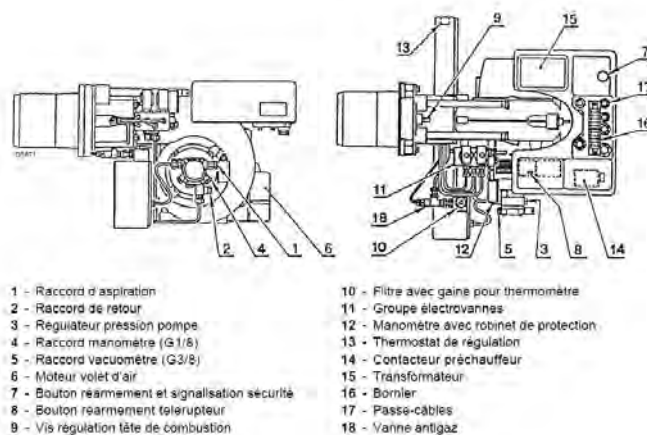


FIG. 4.4 – Le brûleur RIELLO

La Fig. 4.6 montre une photographie de la chaudière d'essais avec son brûleur RIELLO. On observe sous le brûleur la présence de deux tuyaux d'arrivée et de retour du combustible, en effet le brûleur n'injecte que la différence entre ces deux débits.



FIG. 4.6 – La chaudière *GUILLOT* utilisée lors ce projet, avec son brûleur *RIELLO*

Métrologie

Une baie d'analyse regroupe toutes les mesures de concentration en gaz effectuées sur l'échappement de la chaudière (dénommées *fumées* dans tout ce qui suit). Celles-ci sont effectuées sur un échantillon de gaz sec, et sont détaillées dans le Tab. 4.1. Dans cette baie d'analyse la valeur de 3,5% d'incertitude relative est garantie par le fournisseur (étendue ici à 5%). La mesure du débit de fumées est également considérée avec une incertitude relative de 5%.

La puissance de la flamme P_c est fournie par la mesure du débit de combustible, et confrontée à un bilan sur le débit de fumées; une incertitude relative de 5% est calculée pour ces déterminations de P_c . La puissance utile P_u est la puissance thermique transmise à l'eau dans les tubes de la chaudière, elle est mesurée par le débit d'eau et les températures amont et aval (Eq. 4.1). On considère de même une incertitude relative de 5% pour la mesure de puissance utile qui en résulte.

$$P_u = Q_w \times C_{P,w} (T_{aval} - T_{amont}) \quad (4.1)$$

Lorsque plusieurs de ces grandeurs u_i , mesurées indépendamment, sont incluses dans la formule

Mesure	Unité	Incertitude relative (+/-)
Concentration O_2	% Vol.	3,5%
Concentration CO_2	% vol.	3,5%
Concentration SO_2	ppm	3,5%
Concentration NO_X	ppm	3,5%
Concentration CO	ppm	3,5%
P_C	kW	5%
Q_f	$m^3.h^{-1}$	5%
P_u	kW	5%
T_f	K	entre 520 et 620 au cours des essais
données V_a et V_f'	$m^3.kg^{-1}$	5%

TAB. 4.1 – Les mesures centralisées par la baie d'analyse

d'un indicateur $u = f(u_i)$ (ce qui est le cas pour la pollution en particules et pour le bilan sur les fumées humides Eq. 4.7), l'incertitude résultante est calculée par l'Eq. 4.2. Cette équation fournit une majoration de l'incertitude de mesure utilisée dans les résultats présentés ultérieurement. A titre indicatif, l'incertitude résultante de l'Eq. 4.3 donne une valeur approximativement moitié de celle calculée avec l'Eq. 4.2; elle correspond à un résultat statistique similaire à un écart-type. C'est pourquoi l'Eq. 4.2 est finalement adoptée, par prudence.

$$\Delta u = \sum_i \left| \frac{\delta f}{\delta u_i} \right| \times |\Delta u_i| \quad (4.2)$$

$$\Delta u = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\delta f}{\delta u_i} \right)^2 \Delta u_i^2} \quad (4.3)$$

Les mesures de concentration dans les fumées du di-oxygène O_2 et du dioxyde de carbone CO_2 permettent d'établir l'excès d'air de la combustion (Eq. 4.4 valable avec une combustion complète), ainsi que de vérifier la stabilité de la flamme au cours du temps.

$$e\% = \frac{V_f'}{V_a} \times \frac{[O_2]}{21\% - [O_2]} \quad (4.4)$$

Un bilan sur le débit de fumées humides est effectué, afin d'être confronté à la mesure de la consommation de combustible. Ainsi le pouvoir fumigène et le pouvoir comburivore globaux du mélange de fiouls lourd et domestique, V_a et V_f , sont déterminés d'après leur fraction massique relative l'un à l'autre (Eqs. 4.5, 4.6). Le pouvoir fumigène sec V_f' de l'Eq. 4.4 est obtenu en multipliant de façon arbitraire V_f par 90%, ce qui est le cas pour les fiouls lourd et domestique d'après la littérature technique de ces combustibles. Le Tab. 4.2 indique les valeurs utilisées dans cette étude pour le fioul lourd, et le fioul domestique. Le débit de fumées humides Q_f , avec un mélange de fioul lourd et de fioul domestique brûlant en excès d'air, est exprimé par l'Eq. 4.7, Q_{air} étant le débit total d'air fourni au brûleur.

Connaissant l'excès d'air et le débit de fumées humides (mesuré lui aussi, cf. Tab. 4.1), une fois connu le pouvoir fumigène des fiouls lourd et domestique il n'y a qu'un seul débit de combustible qui s'accorde avec ces mesures. La puissance de la chaudière est vérifiée par cette estimation, dans un souci de cohérence globale de son fonctionnement.

$$f_m(FOL) = \frac{\rho_{FOL} V_{FOL}}{\rho_{FOL} V_{FOL} + \rho_{FOD} V_{FOD}} \quad (4.5)$$

$$V_f = f_m(FOL) \times V_f(FOL) + f_m(FOD) \times V_f(FOD) \quad (4.6)$$

Combustible	Pouvoir fumigène humide ($Nm^3.kg^{-3}$)
Fioul lourd (FOL)	12
Fioul domestique (FOD)	15,5

TAB. 4.2 – *Le pouvoir fumigène des combustibles utilisés dans cette étude*

$$Q_f = [Q_{air} - \dot{m}_{FOL} \times V_{a,FOL} - \dot{m}_{FOD} \times V_{a,FOD}] + \dot{m}_{FOL} \times V_{f,FOL} + \dot{m}_{FOD} \times V_{f,FOD} + \dot{m}_{H_2O} \times V_{H_2O}(275^\circ C) \quad (4.7)$$

Les fumées sont prélevées dans l'échappement de la chaudière par une ligne chauffée à $180^\circ C$ et amenées à un diluteur à air comprimé (2 bar) (Fig. 4.7). Ainsi la concentration en résidus carbonés solides (dénommés *particules* dans tout ce qui suit) est mesurée par l'intermédiaire de ce diluteur, qui amène un échantillon de gaz dilués (concentration divisée par 9 d'après le fabricant) au granulomètre GRIMM E-107 (Fig. 4.8). Le diluteur est considéré comme une division de cette concentration par 9, n'intervenant dans aucun calcul d'incertitude.

Le granulomètre GRIMM E-107 utilise le principe du *Laser light scattering* (cf. annexe E), c'est-à-dire que les particules sont simplement comptées suivant seize classes de diamètre entre 0,2 et $20 \mu m$, et non pesées. Néanmoins, une concentration en $mg.m^{-3}$ est estimée, en utilisant une masse volumique arbitraire pour des particules considérées comme des sphères homogènes. La somme de toutes les concentrations dans cette gamme de diamètres est égale à C_p , sur laquelle l'incertitude relative est 5%.

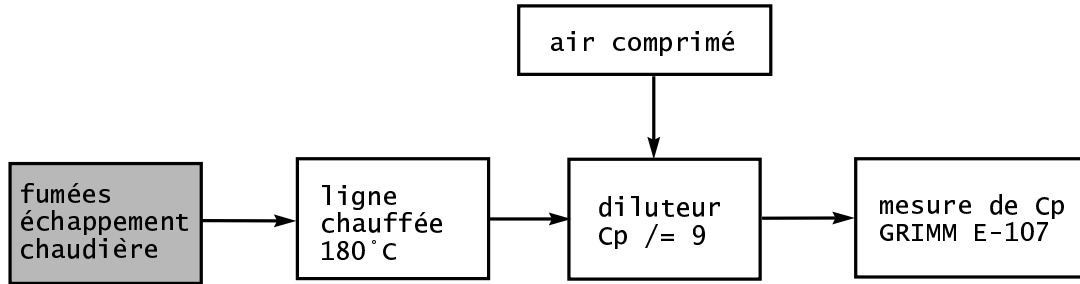


FIG. 4.7 – *La chaîne de mesure de la concentration en particules*

Pour rendre compte de la pollution en particules engendrée par des combustibles émulsionnés et additivés, l'indice μ_p (Eq. 4.8) est utilisé. Cet indice est le rapport entre le débit massique de particules dans les fumées, et le débit de fioul lourd (FOL) à l'injecteur. Cet indice peut être exprimé pour différents combustibles ayant des teneurs en fioul lourd différentes, une baisse relative indiquant une stricte diminution de la pollution en particules issue du fioul lourd. L'incertitude de mesure résultante sur μ_p est calculée par l'Eq. 4.2. De plus, cet indicateur a la propriété de ne pas être intrinsèquement dépendant de l'excès d'air ($e\%$), contrairement à la concentration C_p .



FIG. 4.8 – *Le granulomètre GRIMM E-107*

$$\mu_p = \frac{Q_f \times C_p}{Q_{c, FOL}} \quad (4.8)$$

4.2 Préparation du combustible et protocole d'essais

Préparation du combustible

Le combustible est préparé dans la cuve d'émulsification Fig. 4.5 à l'aide du mélangeur fonctionnant entre 550 et 800 tours par minute. Les pourcentages indiqués ici pour les différents composants sont les fractions volumiques. Pour toute préparation de combustible, les composants sont introduits dans l'ordre suivant :

- Fioul lourd (FOL) (proportion minimale de 75%)
- Fioul domestique (FOD) entre 10 et 20%
- Surfactant (SPAN 83) (traces)
- Eau (ajout en fines gouttelettes) entre 1 et 6%

S'agissant du fioul lourd, une proportion minimale de 75% est requise, car c'est le produit qu'il convient de valoriser ici. L'eau de l'émulsion est ajoutée sous forme de fines gouttelettes, issues d'un mince filet d'eau afin de minimiser la durée d'émulsification nécessaire. Lors des essais, la fraction d'eau est parfois augmentée par paliers, par ajouts successifs d'une quantité de l'ordre de quelques litres entre les essais sur chaudière. Lors de l'émulsification (agitation 800 tours/minute), un prélèvement de combustible et une inspection au microscope permettent de vérifier l'homogénéité du diamètre des gouttelettes d'eau internes. L'émulsification est achevée après une période de 1 à 4 heures, lorsque ce diamètre est homogène, entre 1 et 5 μm . Un diamètre de 20 à 50 μm est prévu pour une gouttelette de combustible dans un brûleur. Le mélangeur est maintenu en fonctionnement, à une vitesse modérée (550 tours/minute), pendant l'alimentation de la chaudière par la cuve d'émulsification.

Le surfactant (SPAN 83, ou *sorbitol sesquioleate*) est toujours introduit à l'état de traces (moins de 0,2%). En effet, au-delà de la concentration critique micellaire (CCM), le surfactant s'accumule entre les gouttelettes d'eau, ce qui rend l'émulsion instable. On teste l'effet de la

quantité de surfactant (Fig. 4.9). Pour cela deux émulsions similaires sont réalisées : Fioul lourd mélangé avec 20% d'additif, le tout en émulsion avec 10% d'eau. La seule différence concerne le surfactant : En (A) il y a 2,5% de surfactant, en (B) 1,5%. La morphologie de l'émulsion obtenue après 25 minutes d'agitation (cisaillement) à 600 tr/min (en b cher de 400 ml) est différente. Sur les vues obtenues au microscope, en (A) on voit des gouttelettes de formes irrégulières tendant à former des agrégats à plus grande échelle, la répartition homogène des gouttelettes en (B) semble préférable pour une utilisation en tant que combustible, en vue d'obtenir la micro explosion.

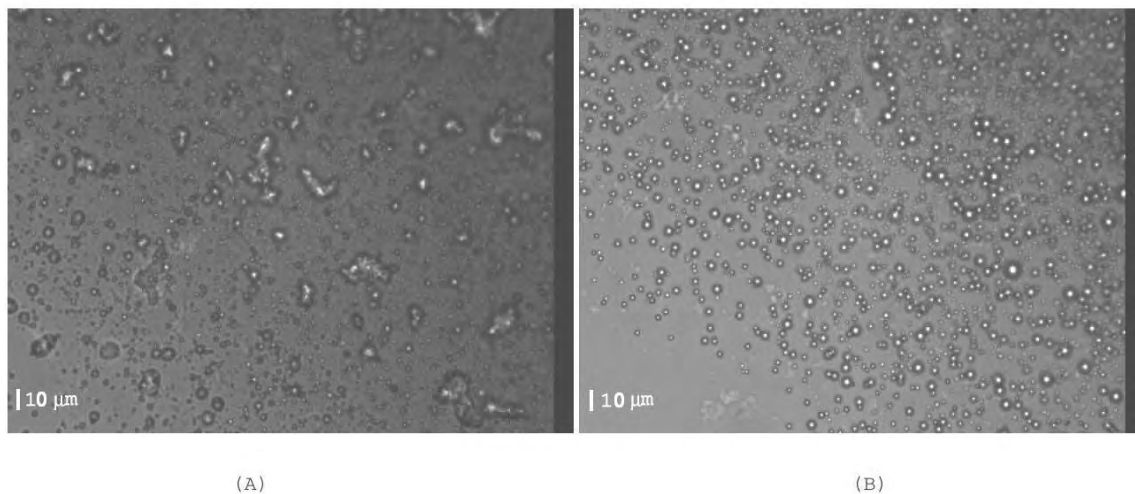


FIG. 4.9 – *Emulsions 10% d'eau : (A) 2,5% de surfactant, (B) 1,5% de surfactant (grossissement 400 fois, après 25 min. de cisaillement).*

Le Tab. 4.3 indique les masses volumiques mesurées pour le fioul lourd (FOL) et le fioul domestique (FOD).

Combustible	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
Fioul lourd (FOL)	975
Fioul domestique (FOD)	865

TAB. 4.3 – *Mesures de masse volumique des combustibles utilisés*

La viscosité du combustible est mesurée à temperature ambiante et à 50 C pour tester l'adéquation avec l'injecteur du brûleur RIELLO, qui tolère une viscosité cinématique de $152\text{ mm}^2.s^{-1}$ à 50 C. Le Tab. 4.4 montre les résultats des mesures de viscosité cinématique à 50 C. Les émulsions testées ont des diamètres de gouttelettes d'eau internes homogène, entre 1 et 5 μm de diamètre (mesure au microscope optique avec graduation calibrée). Le viscosimètre utilisé (SV-10 de marque A&D) a son principe de fonctionnement et ses caractéristiques techniques reproduites en annexe I (incertitude inférieure à +/- 5%).

Les résultats du Tab. 4.4 montrent le motif de **l'additivation** pratiqu e ici : en effet, l'augmentation de viscosité due à l'émulsification est contrecarrée par l'additivation au fioul domestique qui permet de passer en-deçà du seuil de tolérance du brûleur RIELLO (viscosité cinématique $152\text{ mm}^2.s^{-1}$ à 50 C) et de se passer d'une cuve et de canalisations chauffées et calorifugées, habituellement requises sur des chaudières plus puissantes (>1 MW) fonctionnant au fioul lourd pur.

Combustible		Viscosité cinématique à 50°C ($mm^2.s^{-1}$)
FOL		300
FOL + 10% FOD	2% eau	113
	6% eau	123
	10% eau	154
FOL + 20% FOD	2% eau	82
	10% eau	102

TAB. 4.4 – Mesures de viscosité cinématique à 50°C

Protocole d'essais

L'objectif de ces essais est d'obtenir grâce à la micro explosion une baisse reproductible des émissions de particules, et des polluants gazeux. Cette baisse est constatée par une comparaison entre le combustible émulsionné et sans émulsion. Le combustible utilisé étant un mélange FOL/FOD avec émulsion d'eau, ce mélange FOL/FOD sans émulsion d'eau sert de témoin pour cette comparaison. Néanmoins le fioul lourd pur est également testé.

La proportion de FOD est fixée soit à 10%, soit à 20%. La proportion d'eau est ensuite augmentée graduellement, pour des essais entre 0 et 10% d'eau, finement dispersée (diamètre des gouttelettes internes homogène entre 1 et 5 μm). D'après la littérature, avec une telle répartition fine des gouttelettes d'eau, la micro explosion peut se produire dès 2,5% d'eau en volume [30]. La détection d'un indice de micro explosion, par la mesure de la granulométrie des particules émises est également un objectif de cette campagne expérimentale bien qu'il constituerait une hypothèse.

Pour la comparaison de la pollution émise lors de la combustion de différents combustibles, des paramètres de combustion identiques sont requis (Tab. 4.5). Le premier de ces paramètres est la puissance de la flamme P_c , proportionnelle au débit de combustible. L'excès d'air est maintenu entre 20 et 50% par le brûleur industriel RIELLO. La pression (P_i) et la température d'injection (T_i), en raison de leur influence sur la forme et la granulométrie du spray en combustion, sont également maintenues à des niveaux stables. Pour le fonctionnement du brûleur industriel RIELLO, il est nécessaire de réguler la pression et la température d'injection, différemment selon la viscosité du combustible, variable avec l'additivation et l'émulsification (cf. Tabs. 1.12 et 4.4). Dans la littérature [66], une multiplication par 5 de la pression d'injection est nécessaire pour diminuer le diamètre moyen (SMD) du spray de moitié, donc les variations de P_i d'un essai à l'autre sont présumées sans effet significatif sur le diamètre moyen des gouttelettes dans le spray injecté.

P_c	de 180 à 220 kW
e%	de 20 à 50%
P_i	de 15 à 20 bar
T_i	de 100 à 130°C

TAB. 4.5 – Les paramètres de combustion régulés au cours des essais

Le fonctionnement de la chaudière est stable sur une durée supérieure ou égale à une heure. Cette stabilité est définie par une puissance constante, et une concentration en di-oxygène constante mesurée dans les gaz d'échappement. Egalement, les thermocouples situés sur la paroi latérale de la chaudière indiquent au cours de cette durée des températures stables (entre 800 et 900°C). Au cours de cette période de fonctionnement stable, les mesures issues des différents appareils sont saisies pour former le résultat de l'essai.

4.3 Résultats

Deux séries d'essais ont été menées, avec à chaque fois la combustion d'un témoin (un simple mélange FOL+FOD sans émulsion), puis des essais sur différentes émulsions, avec une fraction d'eau croissante. Une série de tests préliminaires est ensuite approfondie par un des essais de reproductibilité. Pour comparaison à titre indicatif, le FOL pur a également été testé.

Tests préliminaires

Cette série de tests préliminaires est effectuée sur la base d'un mélange 80% FOL + 20% FOD (combustible témoin) dans la cuve d'émulsification avec ajout d'eau en émulsion jusqu'à 6% par paliers de 1 à 2% pour mesurer les effets de la micro explosion, qui peut apparaître à partir d'un pourcentage d'eau de 2 à 3% à condition d'être assez finement dispersée [30]. Les Tabs.4.6 et 4.8 regroupent les conditions de fonctionnement au cours de cette série d'essais préliminaires. Le rendement thermique de la chaudière μ_C est également indiqué.

Combustible	80%FOL,20%FOD	idem+3,5% eau	idem+4,5% eau	idem+6% eau
P_c (kW)	180	220	215	217
O_2 (% Vol.)	4,7%	3,6%	4,3%	4,4%
e% (Eq. 4.4)	28% +/- 4%	20% +/- 3%	25% +/- 4%	25% +/- 4%
Q_f ($m^3.h^{-1}$)	530 +/- 27	610 +/- 31	640 +/- 32	590 +/- 30
P_u (kW)	160	190	175	174
μ_C	89% +/- 9%	86% +/- 9%	82% +/- 8%	80% +/- 8%

TAB. 4.6 – Fonctionnement - tests préliminaires (1/2)

Au cours de de cette série de tests préliminaires, des mesures de polluants solides (particules) avec le granulomètre GRIMM E-107 sont reportées Tab. 4.7, avec les émissions de CO_2 . Pour la pollution en particules, l'indicateur μ_P est diminué de 29% avec l'émulsion à 3,5% d'eau par rapport au témoin (mélange 80%FOL+20%FOD). L'émulsion à 6% d'eau produit quant à elle un indicateur μ_P quasiment égal à celui du témoin. Il résulte tout d'abord de ces essais préliminaires que l'usage d'eau en émulsion permet d'obtenir une baisse significative des émissions de particules, mais que cette baisse dépend étroitement du pourcentage d'eau. Notre interprétation serait l'influence d'un phénomène variable avec la quantité d'eau présente en émulsion : la micro explosion (cf. Fig. 2.22).

La concentration en particules C_p est rapportée au mélange 80% FOL + 20% FOD qui est considéré comme essai témoin (témoin : $C_{P,0}$ et $\mu_{P,0}$). Rappelons que la gamme de diamètre concernée par la concentration en particules C_p (de 0,2 μm à 20 μm) correspond aux *cénosphères*, c'est-à-dire aux particules produites dans les gouttelettes liquides de combustibles comme le fioul lourd. Ainsi dans cette gamme de diamètre, la pollution en particules produite par la combustion du fioul domestique est négligeable au cours de mesures préalables à cette campagne d'essais (C_p inférieur à 1% de la valeur obtenue pour les différentes émulsions). Les suies sont de diamètre plus petit, mais leurs aggrégats en phase gazeuse peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 0,1 μm , soit la borne inférieure de l'intervalle mesuré. Enfin, rappelons qu'au cours de la combustion d'un fioul lourd, les *cénosphères* représentent typiquement 95% de la masse des résidus carbonés formés [30].

On teste également le fioul lourd (FOL) pur : le Tab. 4.8 précise les conditions d'essai. Le FOL pur n'est pas utilisé ici comme témoin mais les résultats de l'essai sont fournis à titre indicatif.

Combustible	80%FOL,20%FOD	idem+3,5% eau	idem+4,5% eau	idem+6% eau
$Q_f (m^3.h^{-1})$	530 +/- 27	610 +/- 31	640 +/- 32	590 +/- 30
CO_2 (% Vol.)	11,5%	13,3%	13%	13%
$\frac{C_p}{C_{p,0}}$ %	(témoin) 100 +/- 5	75 +/-4	74 +/- 4	102 +/- 5
$\frac{\mu_P}{\mu_{P,0}}$ (Eq. 4.8)	(témoin) 100 +/- 15	71 +/- 11	75 +/- 11	104 +/- 15

TAB. 4.7 – *Polluants - tests préliminaires*

L'indicateur de pollution en particules μ_P est supérieur de 34% au témoin (80% FOL + 20% FOD).

Combustible	FOL pur
P_c (kW)	235
O_2 (% Vol.)	4,6%
e% (Eq. 4.4)	27% +/- 4%
$Q_f (m^3.h^{-1})$	660 +/- 33
P_u (kW)	200
μ_C	85% +/- 9%

TAB. 4.8 – *Fonctionnement - FOL pur*

Combustible	FOL pur
$Q_f (m^3.h^{-1})$	660 +/- 33
CO_2 (% Vol.)	10,5%
$\frac{C_p}{C_{p,0}}$ %	172 +/- 9
$\frac{\mu_P}{\mu_{P,0}}$ % (Eq. 4.8)	134 +/- 20

TAB. 4.9 – *Polluants - FOL pur*

La Fig. 4.10 montre l'évolution de l'indicateur μ_P au cours de cette seconde série d'essais, avec le résultat pour le fioul lourd (FOL) utilisé pur, même si c'est le mélange (80%FOL + 20%FOD) sans émulsion qui est considéré comme témoin. On constate un optimum de la pollution en particules dans l'intervalle entre 3,5 et 4,5% d'eau en émulsion. Un tel optimum peut résulter du concours de plusieurs tendances contradictoires causées par une teneur en eau croissante: par exemple, un délai de micro explosion qui augmente (cf. Fig. 2.22) mais qui aboutit à une dislocation mécaniquement plus puissante du fait de la vaporisation brusque d'une quantité d'eau plus importante. De plus, une fraction d'eau croissante implique un "puits thermique" croissant, du fait de sa chaleur latente de vaporisation plus importante. Enfin, il est possible qu'avec 6% d'eau, les "gouttelettes filles" issues de la micro explosion commencent à former des particules, ce qui ne serait pas le cas avec 3,5% et 4,5% d'eau.

La Fig. 4.11 montre les granulométries de particules (granulométries relatives au témoin) des différentes émulsions entre 3,5 et 6% d'eau. Dans chaque gamme de diamètre inspectée (de 0,2 à 20 μm), la concentration mesurée avec le témoin (mélange 90% FOL + 10% FOD) est déduite de celle mesurée avec les émulsions (Fig. 4.13). Ceci permet de constater l'évolution de la granulométrie mesurée en utilisant une émulsion: ainsi une concentration positive signifie que l'émulsion augmente la concentration en particules mesurée par rapport au témoin dans l'intervalle de diamètre considéré, et inversement.

Concernant l'émulsion à 6% d'eau, cette série d'essais permet de constater une tendance significative par rapport aux deux autres émulsions: les particules de diamètre inférieur à 2 μm

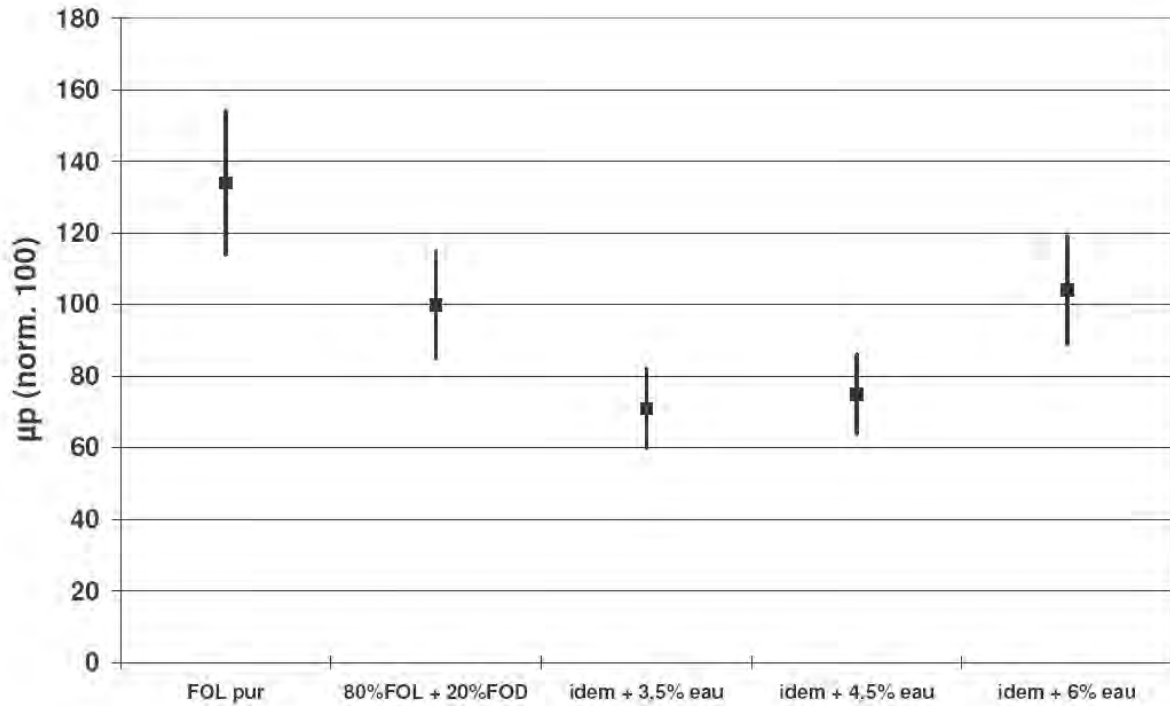


FIG. 4.10 – *Emission de particules : μ_P avec ses incertitudes de mesure*

sont émises en quantité plus importante par rapport à des émulsions au contenu en eau inférieur. Cette tendance devient encore plus accentuée pour les particules au diamètre inférieur à $0,5 \mu m$; on observe même une légère hausse par rapport au témoin pour un diamètre de $0,1 \mu m$. En considérant que le diamètre des particules (cénosphères) émises est représentatif du diamètre des gouttelettes dans lesquelles elles ont été produites [38] par pyrolyse en phase liquide, cela signifie qu'une proportion supérieure de gouttelettes de petit diamètre ($\leq 2 \mu m$) existe avec l'émulsion à 6%. Rappelons que ces particules se consomment d'avantage par une fragilisation progressive de leur structure que par une diminution de leur diamètre [53]. Cette tendance confirme l'hypothèse selon laquelle, avec 6% d'eau les "gouttelettes filles" issues de la micro explosion commencent à former des particules, ce qui ne serait pas le cas avec 3,5% et 4,5% d'eau.

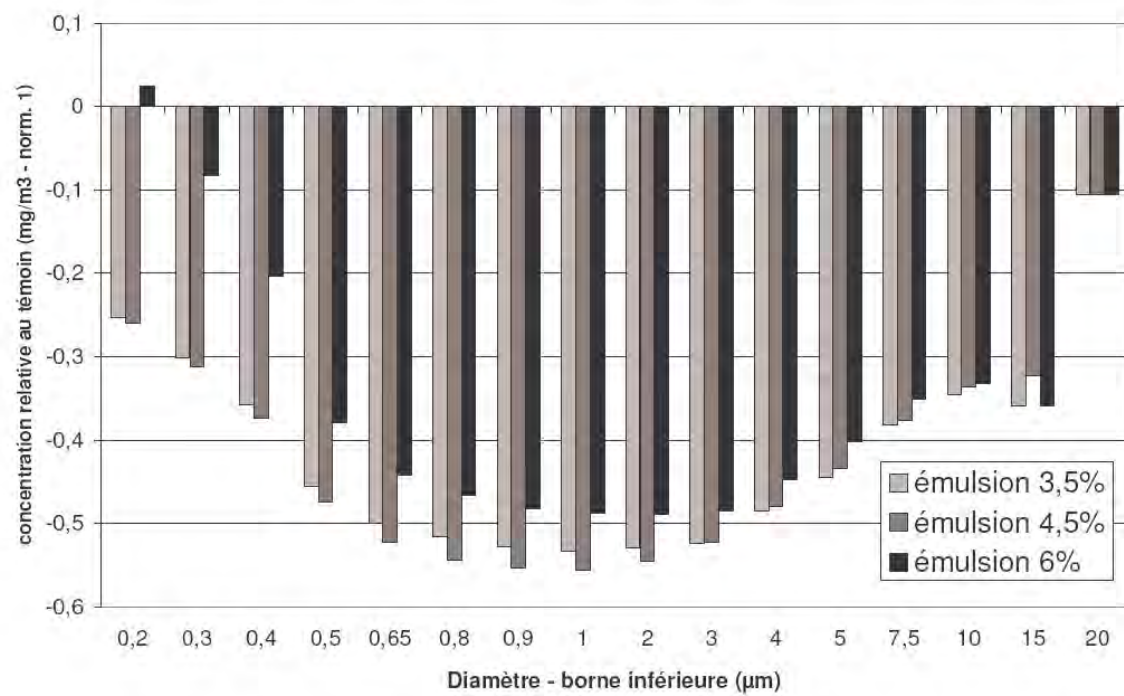


FIG. 4.11 – Tests préliminaires : granulométrie des particules émises relativement au témoin

Essais de reproductibilité

Après les tests préliminaires, ces essais de reproductibilité visent à valoriser une proportion supérieure de fioul lourd (FOL), en mettant à profit un optimum de la pollution en particules, similaire à celui mesuré Fig. 4.10. C'est pourquoi cette deuxième série d'essais est menée sur la base d'un mélange 90% FOL + 10% FOD préparé dans la cuve d'émulsification. Il convient également de vérifier qu'un excès d'air important, en permettant une combustion plus complète des particules, ne se substitue pas aux effets de l'émulsification dans ce domaine. L'excès d'air est donc fixé à une valeur plus élevée ($e\% \simeq 45\%$) par rapport à l'excès d'air enregistré lors des tests préliminaires. Lors de ces essais de reproductibilité, si une émulsion s'avère moins polluante, elle sera également testée à un excès d'air plus faible ($e\% \simeq 20\%$) de façon à "encadrer" l'intervalle d'excès d'air possible en conditions industrielles (entre 20 et 40%).

Le Tab. 4.10 regroupe les conditions de fonctionnement au cours de cette série d'essais, avec la mesure de puissance utile P_u .

Combustible	90% FOL + 10% FOD	idem + 3,5% eau	idem + 6% eau
P_c (kW)	230	200	210
O_2 (% Vol.)	6,4	7,2	7,1
$e\%$ (Eq. 4.4)	42% +/- 6%	50% +/- 8%	49% +/- 8%
Q_f ($m^3.h^{-1}$)	700 +/- 35	650 +/- 33	680 +/- 34
P_u (kW)	200	185	190
μ_C	87% +/- 9%	93% +/- 9%	90% +/- 9%

TAB. 4.10 – *Fonctionnement - essais de reproductibilité*

Au cours de ces essais, des mesures de polluants solides (particules) avec le granulomètre GRIMM E-107, ainsi que de polluants gazeux (oxydes d'azote NO_x , dioxyde de soufre SO_2 et monoxyde de carbone CO) sont effectuées. Le Tab. 4.11 regroupe ces résultats. **Le mélange 90% FOL + 10% FOD est considéré comme témoin** ($C_{P,0}$ et $\mu_{P,0}$) pour cette série d'essais de reproductibilité. L'émulsion à 3,5% d'eau avec 87% de FOL affiche un résultat similaire à l'optimum de la série de tests préliminaires : 35% de baisse de l'indicateur μ_P , tout en permettant de valoriser une proportion plus importante de fioul lourd. En raison de la faible différence de densité entre le fioul lourd et le fioul domestique (Tab. 4.3), ce meilleur résultat ne peut pas être dû à une densité supérieure. En revanche, une viscosité supérieure (Tab. 4.4) peut en être à l'origine, car elle faciliterait la micro explosion en maintenant la cohésion des gouttelettes d'émulsion plus longtemps, ce qui leur permettrait d'accumuler davantage d'énergie thermique avant la vaporisation brusque des gouttelettes d'eau internes.

Combustible	90% FOL + 10% FOD	idem + 3,5% eau	idem + 6% eau
Q_f ($m^3.h^{-1}$)	700 +/- 35	650 +/- 33	680 +/- 34
CO_2 (% Vol.)	6,3%	6%	6%
CO (ppm)	6	<1	$\simeq 2$
SO_2 (ppm)	65	50	47
NO_X (ppm)	20	27	25
$\frac{C_P}{C_{P,0}}$ %	(témoin) 100 +/- 4,8	68 +/- 3,5	90 +/- 4,4
$\frac{\mu_P}{\mu_{P,0}}$ %	(témoin) 100 +/- 15	65 +/- 9,7	94 +/- 14

TAB. 4.11 – *Polluants - essais de reproductibilité*

Les résultats du Tab. 4.11 indiquent plusieurs tendances au cours de cette première série d'es-

sais. Tout d'abord, des variations non significatives de la concentration en CO , qui est descendue à des valeurs très faibles (<10 ppm) (après des pics de l'ordre de 1000 ppm au cours du démarrage avant la stabilisation de la flamme). Cette faible concentration en CO est interprétée comme un indice de flamme stabilisée, permettant une combustion quasiment complète, surtout avec l'émulsion. Le SO_2 étant formé du fait d'un contenu en soufre invariable dans le fioul lourd (FOL), on observe une légère diminution avec le contenu en eau, mais pas de variations significatives. Les oxydes d'azote NO_x ne sont pas diminués avec l'ajout d'eau en émulsion, on observe même une légère hausse non significative, mais pouvant être mise en relation avec l'ajout d'eau dans la flamme, et l'apport de radicaux chimique OH (impliqués dans la formation des NO_x) qui en résulte (cf. Eq. 1.53, §.1.3.4).

L'émulsion la moins polluante est également testée, avec un excès d'air moindre ($e\% = 20\%$). Le Tab. 4.12 montre les conditions de fonctionnement, avec une puissance légèrement inférieure (178 kW). Le Tab. 4.13 montre qu'avec un excès d'air de 20%, l'indicateur μ_P est inférieur de 18% à celui mesuré à un excès d'air de 50%. Ce résultat est contraire à la tendance présumée d'une meilleure combustion des particules avec un excès d'air supérieur; il montre en tout cas un effet plus important de l'émulsification sur les émissions de particules à faible excès d'air, ou une modification de l'optimum de pollution en particules avec l'excès d'air ("translation" de la fraction d'eau optimale contribuant à causer cette différence de 18% de l'indicateur μ_P).

Combustible	87%FOL;9,5%FOD + 3,5% émuls.eau
P_c (kW)	178
O_2 (% Vol.)	3,6%
$e\%$ (Eq. 4.4)	20% +/- 3%
Q_f ($m^3.h^{-1}$)	480 +/- 24
P_u (kW)	163
μ_C	92% +/- 9%

TAB. 4.12 – *Fonctionnement - reproductibilité de l'émulsion la moins polluante*

Combustible	87%FOL;9,5%FOD + 3,5% émuls.eau
Q_f ($m^3.h^{-1}$)	480 +/- 24
CO_2 (% Vol.)	12,2%
$\frac{C_p}{C_{P,0}}$ %	52 +/- 3
$\frac{\mu_P}{\mu_{P,0}}$ % (Eq. 4.8)	47 +/- 7

TAB. 4.13 – *Polluants - reproductibilité de l'émulsion la moins polluante*

La Fig. 4.12 montre qu'une baisse significative (35%) des émissions de particules solides (μ_P) est observée avec l'émulsion à 3,5% d'eau. En revanche, seulement 10% de baisse est obtenue avec l'émulsion à 6% d'eau. Ces résultats sont interprétés comme un optimum de la baisse des émissions de particules obtenu, ou du moins approché avec 3,5% d'eau. Cet optimum est similaire à l'optimum obtenu lors des tests préliminaires, mais ici l'excès d'air est supérieur de $\simeq 25\%$, et la proportion de fioul lourd également supérieure de $\simeq 10\%$ par rapport à ces tests préliminaires. Un excès d'air important, comme celui pratiqué ici ($e\% \simeq 50\%$) permet sans doute une combustion accrue des particules, mais pas au point de se substituer aux effets réducteurs de l'émulsification vis-à-vis de ces particules.

La granulométrie des particules mesurée par le GRIMM E-107 permet d'approfondir l'interprétation de cet optimum, et surtout de l'augmentation des particules avec 6% d'eau en émulsion. La Fig. 4.13 montre que l'émulsion à 3,5% d'eau diminue la concentration en particules dans la

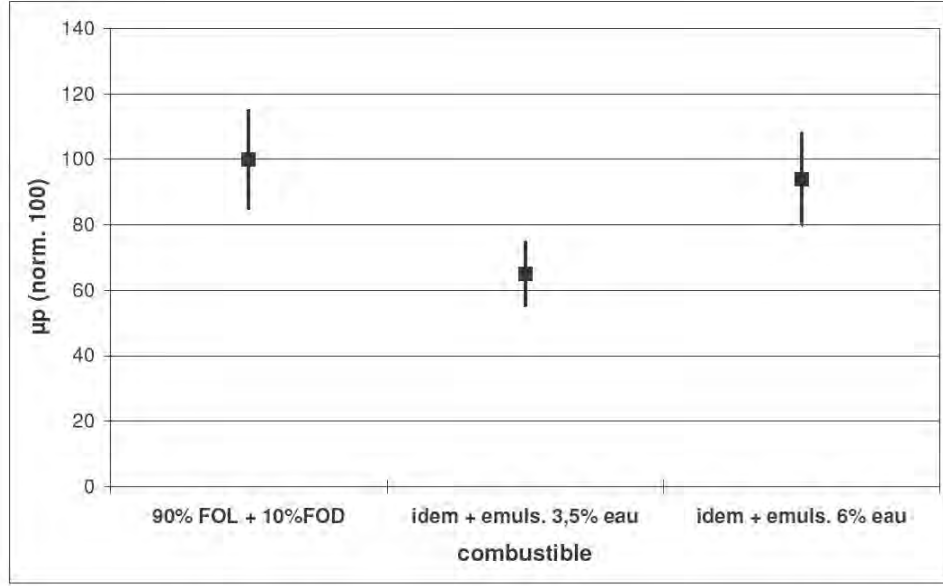


FIG. 4.12 – *Emission de particules : μ_P avec ses incertitudes de mesure*

quasi-totalité des intervalles de diamètre inspectés, tandis que l'émulsion à 6% d'eau ne la diminue qu'entre 0,5 et 10 μm , pour l'augmenter de façon significative à 20 μm , et surtout à 0,4 μm . Tout comme lors des tests préliminaires, ce résultat est interprété comme l'effet de la seconde atomisation : avec 6% d'eau, les "gouttelettes filles" issues de la micro explosion commenceraient à produire des cénosphères, ce qui ne serait pas le cas avec 3,5% d'eau. De plus, avec 6% d'eau et à cause d'une micro explosion plus tardive, les gouttelettes d'émulsion les plus grandes auraient le temps de commencer à produire une cénosphère avant la micro explosion, d'où l'augmentation des particules de grande taille ($\geq 20 \mu m$) constatée Fig. 4.13. En effet, une cénosphère est généralement formée par pyrolyse en phase liquide dans les derniers $\simeq 10\%$ de la durée de vie de la gouttelette [38] (cf. §.1.4.2).

La Fig. 4.14 permet de visualiser cette tendance, où la micro explosion diminue la concentration en particule d'un diamètre donné, au profit de la concentration en particules d'un diamètre inférieur. Cet effet des micro explosions "individuelles" sur la distribution de diamètre dans le spray serait la seconde atomisation.

Ces résultats reportés Fig. 4.13 et l'interprétation qui en est faite Fig. 4.14 peuvent être mis en relation avec l'étude menée par Mizutani et al. [112]. Pour la détection de la seconde atomisation dans les sprays, les plus significatifs de leurs résultats concernent le diamètre des gouttelettes. La mesure effectuée est la tension électrique du signal I_{sp} émis puis reçu, à travers la flamme, par la *Mie scattering technique*. On suppose que la distribution statistique de diamètre des gouttelettes est grossièrement reflétée par l'Eq. 4.9, où \bar{I}_{sp} est la moyenne du signal sur l'ensemble du domaine de tension exploré. La constante k est supposée comme ayant la même valeur pour l'émulsion et le gasoil pur.

$$\bar{I}_{sp} = k \bar{D}_d^2 \quad (4.9)$$

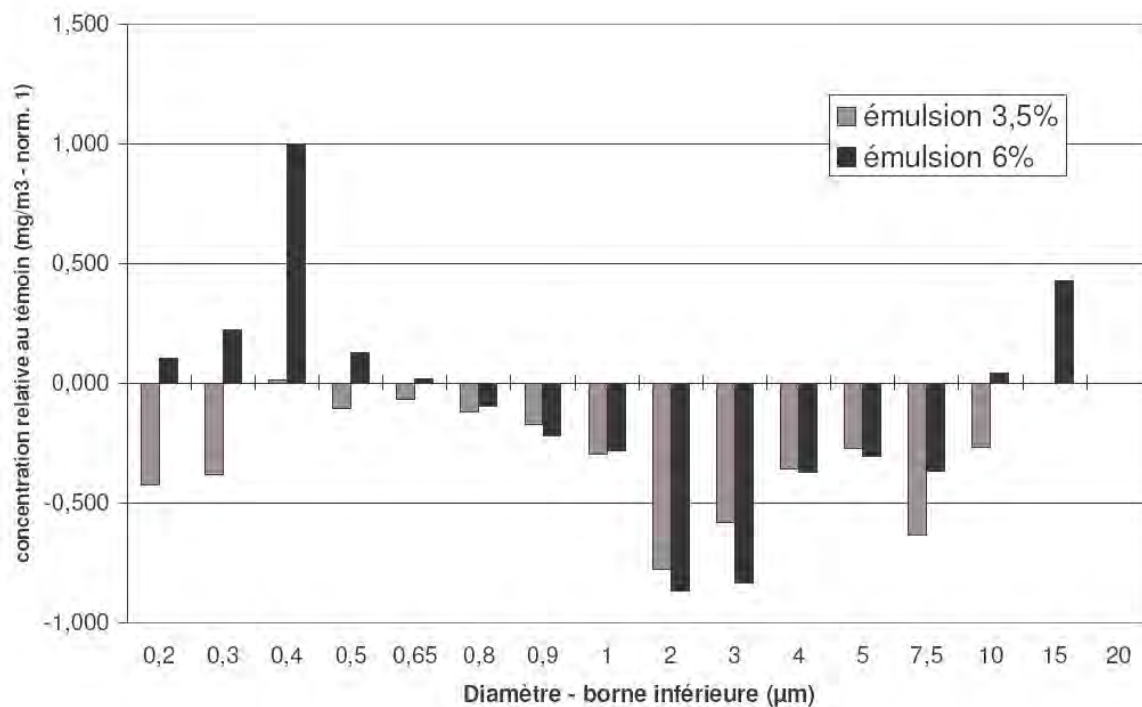


FIG. 4.13 – *Essais de reproductibilité : granulométrie des particules émises relativement au témoin*

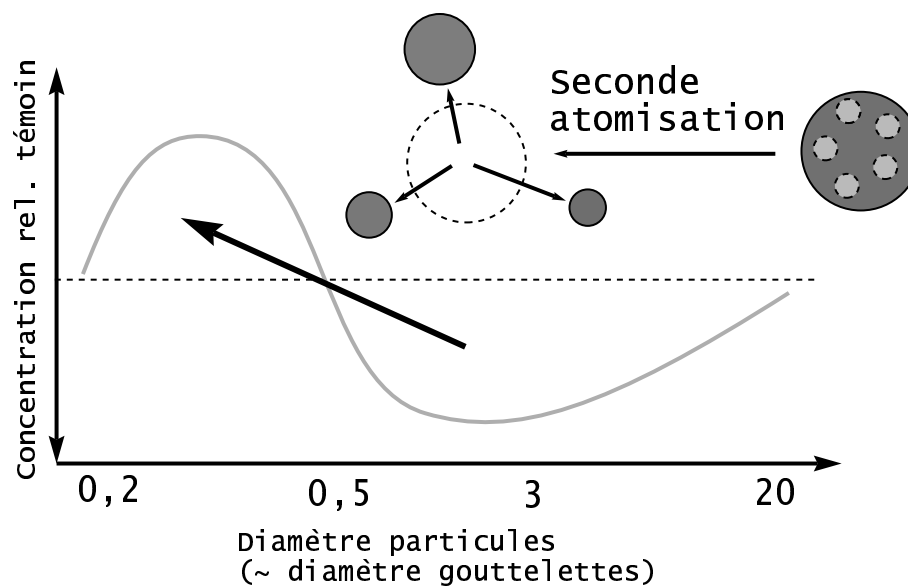


FIG. 4.14 – *La tendance observée et son interprétation : la seconde atomisation*

Les résultats exposés Fig. 4.15 contiennent 2 résultats directement liés à la micro explosion :

- Une moyenne du signal \bar{I}_{sp} environ 50% plus élevée avec l'émulsion par rapport au gasoil pur, seulement dans le premier tiers de la flamme. ($x = 10$ mm)
- Une distribution de diamètre qui évolue différemment le long de l'axe de la flamme, pour l'émulsion par rapport au gasoil pur. Ce point est illustré par le dessin explicatif Fig. 4.15.

Dans le cas du gasoil pur (ligne pleine), on observe le long de l'axe de la flamme (à $x = 10$, 20 puis 30 mm.) une augmentation du signal retour de I_{sp} entre 5 et 10 mV, et une diminution de ce signal entre 0 et 5 mV. On voit là une distribution moins nombreuse dans les faibles diamètres, et plus nombreuse dans les diamètres plus élevés. Cette évolution est normale dans un spray en combustion [26], où les gouttelettes les plus fines disparaissent au profit des gouttelettes plus larges, pas encore évaporées. On assiste ici, comme dans d'autres études similaires [36], à une *augmentation* du SMD le long de l'axe de la flamme.

Dans le cas de l'émulsion (ligne pointillée), on observe le long de l'axe de la flamme (à $x=10$, 20 puis 30 mm.) une diminution du signal retour de I_{sp} entre 5 et 10 mV, et une augmentation de ce signal entre 0 et 5 mV. On assiste là à une évolution contraire, bien qu'il y ait également combustion (évaporation) des gouttelettes les plus fines comme dans le cas du gasoil pur. Ceci indique l'existence d'une diminution drastique de diamètre des gouttelettes, suffisamment intense pour contre-carrer l'augmentation du diamètre moyen des gouttelettes comme mesuré dans le cas du gasoil pur. Cet effet est interprété comme étant la seconde atomisation.

Le dessin explicatif reproduit Fig. 4.15 expose cette tendance : la flèche indique un remplacement progressif de la population de gouttelettes de diamètre important par des gouttelettes plus petites et aussi plus nombreuses. Cette tendance est similaire à celle rencontrée Fig. 4.13, avec l'hypothèse de particules (cénosphères) dont le diamètre est représentatif de celui des gouttelettes où elles ont été produite par pyrolyse en phase liquide [38].

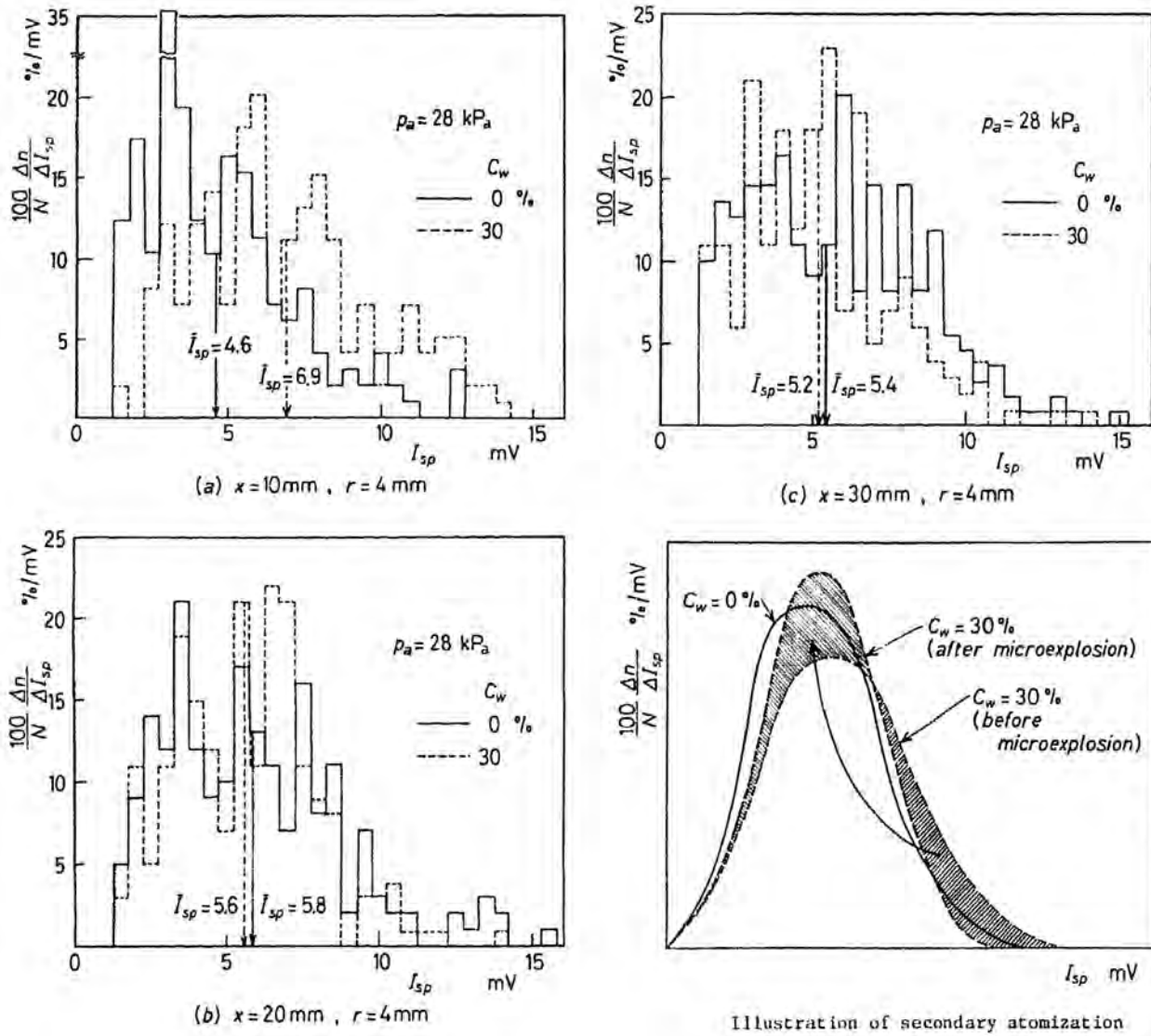


FIG. 4.15 – Mesure de la répartition statistique de diamètre des gouttelettes ("Mie scattering technique") par Mizutani et al. [112]

Mesure de la concentration absolue en particules

A côté des mesures relatives fournies précédemment, une mesure de la concentration absolue en particules a été effectuée à l'échappement de la chaudière; elle nécessite de peser le filtre de l'appareil de mesure GRIMM E-107 avant et après le dépôt d'une quantité significative de particules sur ce filtre. Sachant que l'appareil procède à la somme des masses de toutes les particules mesurées avec le même filtre, la comparaison de la masse réelle accumulée sur le filtre et de la masse virtuelle comptabilisée par l'appareil permet d'obtenir la concentration absolue en particules.

Avec le mélange-témoin des essais de reproductibilité (90% FOL + 10% FOD) et avec le diluteur considéré comme une division de la concentration par 9, la concentration absolue en particules s'élève à 120 mg.m^{-3} . La valeur-limite d'émission pour des chaudières d'une puissance supérieure à 1 MW est 100 mg.m^{-3} , elle est diminuée de moitié dans les agglomérations de plus de 250.000 habitants. Cette valeur-limite d'émission est prise comme référence pour les installations de puissance inférieure à 1 MW, pour lesquelles il n'existe pas de telle réglementation.

Lors des essais de reproductibilité, la seule émulsification a permis d'obtenir plus de 30% de baisse de la concentration en particules émises (Tab. 4.11) par rapport à ce témoin additivé. Par conséquent, ce procédé permet de passer en-deçà de la valeur-limite d'émission de 100 mg.m^{-3} dans une agglomération de moins de 250.000 habitants.

4.4 Conclusion

Le procédé d'émulsification du combustible est validé sur chaudière de puissance modeste ($\leq 300 \text{ kW}$) par une baisse significative et reproductible des émissions de particules formées par le fioul lourd, entre 25 et 50% par rapport au témoin additivé et non émulsionné. Cette baisse d'émissions de particules permet de respecter les normes d'émission polluante dans certaines agglomérations. L'optimum constaté est entre 3,5% et 4,5% de teneur en eau dispersée. De plus, un indicateur de micro explosion a pu être mis au jour, pour deux émulsions à 6% d'eau; il présente une similitude avec une détection *in situ* de la seconde atomisation issue de la littérature.

D'autres mesures, comme des diagnostics optiques dans le spray (diamètre et vitesse des gouttelettes), permettraient de mener des investigations plus poussées sur les causes de ce minimum de pollution en particules. L'émulsification avec d'autres substances que l'eau pourrait également être testée.

Conclusion générale

Dans un contexte énergétique de plus en plus tourné vers le développement durable et du fait de la hausse régulière du prix des énergies fossiles, ce travail de thèse avait pour but de réhabiliter un co-produit de la distillation pétrolière (le fioul lourd) en limitant l'impact environnemental de son utilisation en chaudière de puissance modeste (≤ 1 MW). Le fioul lourd est produit à raison de 6 millions de tonnes par an en France, principalement exporté vers des pays aux normes d'émissions polluantes moins sévères, notamment sur les émissions de particules. Habituellement exclu du champs d'application des carburants et combustibles plus volatils (fioul domestique, essence) ou plus denses (bitumes), ce combustible visqueux a fait ici l'objet d'une démarche de valorisation, pouvant répondre à des besoins en chaleur. Ses propriétés physico-chimiques le rendent proche des huiles usagées, déchets industriels et autres graisses animales combustibles : des produits disponibles à faible prix et en importantes quantités, qui pourraient également faire l'objet d'une démarche de valorisation. A ce titre, l'additivation et l'émulsification apparaissent comme une alternative crédible.

Le phénomène de micro explosion, rendu possible par l'ajout d'eau en émulsion, a démontré son utilité pour répondre à ces objectifs de valorisation, grâce aux baisses d'émissions de particules (jusqu'à 80% par rapport au combustible monophasique) et aux bénéfices qu'il engendre sur la combustion (meilleur mélange air/fioul, combustion plus complètes avec moins d'émissions de monoxyde de carbone, flammes plus courtes et plus intenses sur leur axe par rapport au combustible monophasique). Le coût modéré de l'émulsification par rapport à d'autres stratégies de baisse des émissions polluantes (par exemple, un "cyclone" de récupération des particules ou une canne d'injection d'urée dans la flamme pour diminuer les émissions d'oxydes d'azote NO_X) rend cette solution d'autant plus durable et attractive. Autant de motifs pour approfondir notre connaissance tant théorique qu'expérimentale de ce phénomène de micro explosion, de manière à rendre possible son déploiement et sa maîtrise industrielle future.

L'état de l'art bibliographique a permis de discerner la nature du fioul lourd, et les multiples paramètres influents sur le procédé d'émulsification. En particulier, un usage judicieux du surfactant (tant en quantité qu'en nature, par l'équilibre hydrophile/lipophile HLB) semble indispensable en amont d'une étude de la combustion des émulsions. L'injection d'un spray, étape cruciale avant la combustion proprement dite, est également à considérer attentivement, spécialement avec un combustible émulsionné rendu ainsi plus visqueux. Les phénomènes de liquide en état métastable et de vaporisation par nucléation permettent de quantifier la température à laquelle la micro explosion se déclenche. Ainsi il est vraisemblable, selon C.K. Law [13], que les gouttelettes d'eau internes soient chauffées rapidement jusqu'à approcher la limite spinodale. Néanmoins, la prédiction d'un délai de micro explosion n'est pas un sujet d'étude rencontré au cours de cet état de l'art. Le phénomène de micro explosion, aisément constaté sur une gouttelette individuelle, s'avère plus délicat à mesurer de façon statistique dans un spray de gouttelettes, *a fortiori* en combustion. A ce jour, seulement deux études disponibles s'accordent à constater une diminution de moitié du diamètre moyen (SMD) dans un spray en combustion avec micro explosion, par rapport au spray de fioul pur. Enfin, la formation des résidus carbonés solides ou "particules" (cénosphère et suies) est globalement connue et quantifiée, surtout grâce à l'indicateur "coke formation index" (CFI) qui a entre autres montré l'influence déterminante du contenu en asphaltènes du fioul vis-à-vis de la formation de ces polluants. Les effets de la micro explosion sur les cénosphères se décomposent

en deux voies possibles. D'un côté, une fragilisation de la structure des cénosphères entraînant une combustion ultérieure plus rapide, qui est connue d'avantage comme une fragilisation progressive de leur structure plutôt que comme une diminution de leur diamètre. De l'autre, la production de cénosphères plus petites par les "gouttelettes-filles" rend leur combustion également plus rapide.

Au-delà des particularités de la présente étude, une démarche propre à la recherche en combustion diphasique a été cernée; il s'agit d'études de gouttelettes considérées individuellement, puis de l'étude d'un spray en combustion, et de mesures sur une flamme. Les modélisations et les données produites dans les années 1950 et 1970, comme la corrélation de Ranz et Marshall ou la D^2 -law restent des apports fondamentaux à ce domaine de la combustion diphasique.

L'état de l'art bibliographique ayant permis de constater l'absence de modèles de prédiction du délai de micro explosion, nous proposons un modèle de gouttelette d'émulsion individuelle. Par une modélisation instationnaire des transferts thermiques à la surface et à l'intérieur d'une gouttelette d'émulsion, le modèle de "couches de sphère" permet de suivre l'évolution de la température de ses gouttelettes d'eau internes. La définition d'un critère de micro explosion est fondée sur l'approche vraisemblable de la limite spinodale par ces gouttelettes liquides de petite taille, chauffées rapidement et enclavées dans le fioul [13]. La prédiction du délai de micro explosion ainsi obtenue a pu être confrontée, par un critère statistique dans 27 situations différentes, à la mesure expérimentale issue des expériences de Gollahalli [9]. Ces mesures expérimentales, grâce à la particularité d'une installation "Drop tower", n'apportent pas d'éléments comme un filament suspenseur qui invalideraient notre critère de micro explosion [101]. Ainsi l'évolution du délai de micro explosion, notamment avec la vitesse relative de la phase gazeuse environnante, la température initiale et la fraction massique d'eau de l'émulsion est en accord proche avec les mesures. Une discussion peut même être amorcée sur l'approche de la borne inférieure (550 K) ou supérieure (600 K) de la limite spinodale.

Néanmoins si ce critère de micro explosion s'avère pertinent dans la situation d'une gouttelette isolée en "Drop tower", d'autres études peuvent être menées à l'avenir dans des situations inhérentes à un spray en combustion, par exemple lorsque la gouttelette d'émulsion traverse un front de flamme. En particulier, une mesure de la décroissance du diamètre des gouttelettes permettrait de prendre précisément en compte l'évaporation, et ses conséquences thermiques dans la gouttelette d'émulsion.

Une première application de ce modèle de "couches de sphères" dans un modèle de combustion en spray a été effectuée, permettant de jeter les bases d'une modélisation déterministe de la seconde atomisation dans une flamme, et d'établir une comparaison des flammes de combustible pur et émulsionné. Dans une chaudière 2D idéalisée, l'injection d'un spray en combustion imite des mesures de vitesse et de diamètre des gouttelettes à l'injection issues de la littérature. Les modèles de turbulence ($k-\epsilon$) et de combustion en phase gazeuse ("Eddy-dissipation") permettent ensuite d'obtenir l'allure de la flamme et le champ de température qui y règne. Conformément à des observations expérimentales relatées dans la littérature, l'utilisation d'une émulsion entraîne une flamme plus courte, et plus intense sur son axe. Par conséquent, le champ de température est en accord qualitatif avec une mesure expérimentale disponible.

Incontestablement, la connaissance de seulement 2 études signalant un diamètre moyen (SMD) réduit de moitié dans un spray avec micro explosion par rapport à un spray de fioul pur est le facteur limitant vis-à-vis cette démarche de modélisation. Une étude plus précise de ce nombre de "gouttelettes filles", tant en fonction des paramètres de combustion que des propriétés de la gouttelette d'émulsion et de son histoire thermique, apparaît comme pertinente pour poursuivre la modélisation du phénomène de micro explosion, à différents endroits d'une flamme, et à un niveau

supérieur de réalisme.

Pour connaître la réalité de ces flammes avec et sans émulsification du combustible en conditions industrielles, une campagne d'essais expérimentaux a été menée, sur une flamme de puissance modeste ($\simeq 200$ kW). L'additivation du fioul lourd par du fioul domestique permet d'éviter l'utilisation d'une cuve et de canalisations chauffées et calorifugées. La détection d'un minimum de pollution en particules (entre 30 et 35% de baisse de notre indicateur par rapport au fioul lourd additivé sans émulsion) entre 3,5% et 4,5% en volume d'eau dispersé est un résultat reproductible, valable dans des conditions d'excès d'air qui "encadrent" les conditions de fonctionnement industriel. Un tel optimum ne peut résulter que de plusieurs tendances contradictoires inhérentes à un contenu en eau croissant dans l'émulsion : micro explosion plus tardive mais aussi mécaniquement plus "violente", chaleur latente de vaporisation plus importante mais diminution des suies en phase gazeuse, etc. En outre, la granulométrie des particules émises a pu être mesurée. En considérant le fait que les cénosphères émises ont une taille représentative de celle des gouttelettes où elles ont été produites par pyrolyse en phase liquide, un indicateur de micro explosion a pu être détecté. Cet indicateur s'accorde avec une mesure optique de diamètre moyen (SMD) des gouttelettes dans un spray en combustion [112] avec et sans émulsion, qui fournit un indicateur de micro explosion comparable. A propos de l'optimum mentionné précédemment, les granulométries de particules obtenues sont en accord avec l'hypothèse de "gouttelettes-filles" qui commenceraient à former des cénosphères, à partir d'un contenu volumique d'eau entre 4,5 et 6%. Une mesure non intrusive (diagnostic optique) des caractéristiques du spray (diamètre et vitesse des gouttelettes) apparaît comme pertinente pour fournir une explication approfondie de cet optimum. En revanche, dans le cas présent l'émulsification avec des contenus en eau inférieurs à 8% est sans effet sur les oxydes d'azote (NO_X).

A l'issue de ce travail de thèse, les trois volets de l'étude que sont le modèle de "couches de sphères", sa première application à un modèle de spray en combustion, et la détection expérimentale d'un optimum de dépollution en conditions industrielles présentent chacun des résultats significatifs, mais ouvrent aussi leur lot de points d'interrogation. Des investigations plus précises sur le plan expérimental semblent d'abord nécessaires à la construction et la validation quantitative de modèles numériques plus sophistiqués, en "Drop tower" pour la gouttelette d'émulsion, et par diagnostic optique sur des flammes d'émulsion. Ces propositions de fructueuses collaborations scientifiques sont actuellement en "phase de démarrage". Une fois ces travaux réalisés, ce procédé d'émulsification pourra pleinement contribuer à une combustion au service du développement durable.

Nomenclature

Grandeurs physiques

a	Angle d'injection	
A	Energie libre	J
B	Nombre de Spalding	
C_P	Capacité thermique à pression constante	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_p	Concentration en particules (Chap. 4)	$mg.m^{-3}$
C_d	Coefficient de traînée de la gouttelette	
D	Diamètre	m
D_a	Nombre de Damköhler	
D_C	Diamètre particule	m
$e\%$	Excès d'air (pourcentage)	
E	Energie de surface	J
E	Energie thermique (Chap. 3)	J
f_C	Facteur de correction (Chap. 1)	
f_m	Fraction massique relative	
F	Force subie par le fluide	N
F_d	Force subie par la gouttelette	N
G_k	Génération d'énergie cinétique turbulente	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
h	Coefficient de transfert convectif	$W.m^{-2}.K^{-1}$
J	Taux de nucléation	$nuclei.cm^{-3}.s^{-1}$
		$nuclei.cm^{-2}.s^{-1}$
k	Energie cinétique turbulente	$m^2.s^{-2}$
k_f	Vitesse de formation des noyaux	s^{-1}
k_G	Coefficient de diffusion en dynamique	$m^2.s^{-1}$
K	Coefficient de diffusion en statique	$m.s^{-1}$
L	Chaleur latente de vaporisation	$J.kg^{-1}$
m	Masse	kg
min	Minimum	
N	densité de molécules	m^{-2}
		m^{-3}
N_i	Nombre de gouttelettes	
Nu	Nombre de Nusselt	
P	Pression	Pa
P_c	Puissance de flamme	W
Pr	Nombre de Prandtl	
P_u	Puissance utile	W
Q	Chaleur	W
$Q_{c,FOL}$	Débit du composant Fioul lourd	$kg.s^{-1}$
Q_d	Débit massique de gouttelettes	$kg.s^{-1}$
Q_f	Débit volumique de fumées	$m^3.h^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R^2	Paramètre de régression linéaire (moindres carrés)	
r ou R	Rayon	m
r^*	Rayon critique (Chap. 1)	m
Re	Nombre de Reynolds	
s	Entropie	$J.K^{-1}$
S	Terme source (Chap. 3)	
S	Surface	m^2
S_C	Nombre de Schmidt	

S_{dn}	Entropie de l'émulsion	$J.K^{-1}$
S_{tk}	Nombre de Stokes	
t	Temps	s
t_{exp}	Mesure du délai de micro explosion	s
T	Température	K
T_f	Température des fumées	K
u,v,w	Vitesse instantanée	$m.s^{-1}$
U	Energie interne (Chap. 1)	J
U_C	Vitesse critique	
U_d	Vitesse de la gouttelette	$m.s^{-1}$
U_G	Vitesse relative gaz / goutte	$m.s^{-1}$
v	Volume spécifique	$m^3.kg^{-1}$
V	Volume	m^3
V_a	Pouvoir comburivore	$m^3.kg^{-1}$
V_f	Pouvoir fumigène	$m^3.kg^{-1}$
V_m	Volume molaire du liquide	$m^3.mol^{-1}$
We	Nombre de Weber	
x_i	Coordonnées cartésiennes (Chap. 3)	m
X_i	Fraction volumique	
Y	Fraction massique	

Lettres grecques

α	Coefficient de transfert convectif	$W.m^{-2}.K^{-1}$
δ	Paramètre de solubilité (Chap. 1)	$Pa^{0,5}$
δ	Ecart (Chap. 2)	
δ_i	Diamètre milieu de la gamme i	
Δ	Incertitude relative	
ΔE	Energie de formation	J
ΔH	Enthalpie de vaporisation	$J.kg^{-1}$
ϵ	Taux de dissipation de k	$m^2.s^{-3}$
γ	Tension superficielle	$N.m^{-1}$
λ	Conductivité thermique	$W.K^{-1}.m^{-1}$
χ	Constante d'évaporation gouttelette	$m^2.s^{-1}$
μ	Exposant critique (Chap. 1)	
μ	Viscosité dynamique	$Pa.s$
μ_P	Indicateur de pollution en particules	
μ_t	viscosité turbulente (Chap. 3)	$m^2.s^{-3}$
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ν_i	Coefficient stoechiométrique (i : entier)	
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_C	Masse volumique particule	$kg.m^{-3}$
σ	Tension superficielle	$J.m^{-2}$
σ (Chap. 2)	Constante de Stefan Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
τ	Durée caractéristique	s
τ_d	Durée totale d'évaporation	s
θ	Angle de contact (Chap. 1)	
ω	Fraction massique d'eau	
ξ	Angle du solide (Chap. 1)	

Indices

0	A l'instant initial	
abs	Absolue	
bp	Boiling point	
c	Au point critique	
CH	Hydrocarbure (Fioul)	
d	Gouttelette liquide (<i>droplet</i>)	
disp	Phase dispersée	
diff	Diffusion	
D	Diamètre	<i>m</i>
eq	Equivalent à une émulsion	
ext	Couche superficielle gouttelette	
f	Fioul	
film	De film	
G	Phase gazeuse	
h	Enthalpique	
het	Nucléation hétérogène	
i	Couches sphériques concentriques (croissant vers la surface, Chap. 2)	
i	Trains de gouttelettes injectés (croissant vers l'axe, Chap. 3)	
i	A l'injection (Chap. 4)	
lent	lenticulaire	
mix	Mélange	
S	Surface de la gouttelette	
SP	Spinodale	
w	Eau	
ω	Eau	

Exposants

j	Pas de temps
*	Critique

Abbreviations

BTS	Basse teneur en soufre	
CFI	Coke Formation Index	
DIAM	Diamètre	
DMA	Differential mobility analysis	
FOD	Fioul domestique	
FOL	Fioul lourd	
HLB	Hydrophile to Lipophile Balance	
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	$J.kg^{-1}$
SMD	Sauter Mean Diameter	m
TBTS	Très basse teneur en soufre	
VPBO	Vapor Phase Burnout	s

Références

- [1] F.L. Dryer. Science support for space-based droplet combustion: drop tower experiments and detailed numerical modeling - fourth international microgravity combustion conference, cleveland, ohio, may 19-21, 1997, également disponible à : <http://www.princeton.edu/fl-dryer/nasa.dir/backgrnd.htm>.
- [2] C.K. Law. Recent advances in droplet vaporization and combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 8:171–201, 1982.
- [3] R.T. Imaoka and W.A. Sirignano. A generalized analysis for liquid-fuel vaporization and burning. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48:4342–4353, 2005.
- [4] W. A. Sirignano. Fuel droplet vaporization and spray combustion theory. *Progress in Energy and Combustion Science*, 9:291–322, 1983.
- [5] H.H. Chiu and T.M. Liu. Group combustion of liquid droplets. *Combustion Science and Technology*, 17:127–142, 1977.
- [6] G. Castanet, F. Lemoine, and M. Lebouché. Heat and mass transfer of combusting monodisperse droplets in a linear stream. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48:3261–3275, 2005.
- [7] Allan Williams. Combustion of droplets of liquid fuels: A review. *Combustion and Flame*, 21:1–31, 1973.
- [8] F.L. Dryer. Water addition to practical combustion systems - concepts and application. In *16th Symposium International on Combustion*, Cambridge, 1976.
- [9] S.R. Gollahalli. An experimental study of the combustion of unsupported drops of residual oils and emulsions. *Combustion Science and Technology*, 19:245–250, 1979.
- [10] J.M. Ballester, C. Dopazo, P.J. Vidal, and L. Ojeda. Large-scale laboratory experiments on pollutant emissions in heavy oil combustion, combustion, energy and the environment, vol. 2, gor don and breach, 1995.
- [11] Y. Mizutani, M. Fuchihata, and M. Muraoka. In situ observation of microexplosion of emulsion droplets in spray flames. *Atomization and Sprays*, 11:521–532, 2001.
- [12] M.T. Jacques, J.B. Jordan, A. Williams, and L. Hadley-Coates. The combustion of water-in-oil emulsions and the influence of asphaltene content, proceeding of the 16th symposium (int.) on combustion, the combustion institute, 1976.
- [13] C.K. Law. A model for the combustion of oil/water emulsion droplets. *Combustion Science and Technology*, 17:29–38, 1977.
- [14] J.C. Lasheras, A.C. Fernandez-Perello, and F.L. Dryer. Initial observations of the free droplet combustion characteristics of water-in-fuel emulsions. *Combustion Science and Technology*, 21:1–14, 1979.
- [15] R.E. Hall. The effects of water/residual oil emulsions on air pollutant emissions and efficiency of commercial boilers. *Journal of Engineering for Power-ASME*, pages 425–430, 1976.
- [16] J.C. Birchley and N. Riley. Transient evaporation and combustion of a composite water-oil droplet. *Combustion and Flame*, 29:145–165, 1977.

- [17] M.T. Jacques. Transient heating of an emulsified water-in-oil droplet. *Combustion and Flame*, 29:77–85, 1977.
- [18] T.Kadota H. Yamasaki, M.Tsue. Evaporation and combustion of emulsified fuel (effect of fuel properties on the onset of microexplosion). In *Sixteenth symposium (International) on combustion*, pages 307–319. The Combustion Institute, 1977.
- [19] J.F. Dooher, S. Jakatt, R. Lippman, T. Morrone, and D. Wright. Formation of water/oil emulsions with steam-atomizing burner. *Fuel*, 57:381–382, 1978.
- [20] C.H. Chen and J.T. Wang. An experimental investigation of the burning characteristics of water-oil emulsions. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 6:823–834, 1996.
- [21] M. Mattiello, L. Cosmai, and L. Pistone. Experimental evidence for microexplosions in water/fuel oil emulsion flames inferred by laser light scattering. In *Twenty-fourth Symposium (International) on Combustion*, pages 1573–1578. The combustion institute, 1992.
- [22] W.B. Fu, L.Y. Hou, L. Wang, and F.H. Ma. A unified model for the microexplosion of emulsified droplets of oil and water. *Fuel Processing Technology*, 79:107–119, 2002.
- [23] R. Ocampo-Barrera, R. Villasenor, and A. Diego-Marin. An experimental study of the effect of water content on combustion of heavy fuel oil/water emulsion droplets. *Combustion and Flame*, 126:1845–1855, 2001.
- [24] A. Kerihuel et al. Use of animal fats as ci engine fuel by making stable emulsions with water and methanol. *Fuel*, 84:12–13, 2005.
- [25] M.F. Ali and M.H. Alqam. The role of asphaltene, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. *Fuel*, 79:1309–1316, 2000.
- [26] J.H. Rhim, S.Y. No, G.Y. Lee, and O.Y. Yang. Spray characteristics of water/oil emulsified fuel. In *Eighth International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, Pasadena, CA, USA*, 2000.
- [27] T.Kadota H. Yamasaki, M.Tsue. Evaporation and combustion of emulsified fuel (effect of fuel volume and water content on the onset of microexplosion). In *Ind JSME-KSME Thermal Engineering Conference*, pages 201–206. Proceedings of The Combustion Institute, 1992.
- [28] Niko Samec, Breda Kegl, and Robert W. Dibble. Numerical and experimental study of water/oil emulsified fuel combustion in a diesel engine. *Fuel*, 81:2035–2044, 2002.
- [29] M.A.A. Nazha, H. Rajakaruna, and R.J. Crookes. Soot and gaseous species formation in a water-in-liquid fuel emulsion spray - a mathematical approach. *Energy Conversion and Management*, 39:1981–1989, 1998.
- [30] Arne Sjögren. Burning of water-in-oil emulsions. In *16th International Symposium on Combustion*, pages 297–305, 1977.
- [31] C. Allouis, A. L'insalata, L. Fortunato, A. Saponaro, and F. Beretta. Study of water-oil emulsion combustion in large pilot power plant for fine particle matter emission reduction. *Progress in Energy and Combustion Science*, 8:171–201, 1982.
- [32] V.M. Ivanov and P.I. Nefedov. *Experimental investigation of the combustion process of natural and emulsified liquid fuels*. Trudy Goryachikh Iskopyemykh, 1962. Vol. 19, pp. 35–45.
- [33] C.K. Law, C.H. Lee, and N. Srinivasan. Combustion characteristics of water-in-oil emulsion droplets. *Combustion and Flame*, 37:125–143, 1980.
- [34] C.H. Wang and C.K. Law. Microexplosion of fuel droplets under high pressure. *Combustion and Flame*, 59:53–62, 1985.
- [35] F.L. Dryer. Fundamental combustion studies of emulsified - fuels final report. NTIS number DE82021289.

- [36] H. Xu, C.G. Zhu, Y.B. Shen, and D. Poulikakos. Holographic investigation of microexplosion in an emulsified diesel oil spray. *Atomization and Sprays*, 3:193–202, 1993.
- [37] D.L. Urban, Sidney P.C. Huey, and F.L. Dryer. Evaluation of the coke formation potential of residual fuel oils. In *Twenty-fourth symposium (International) on combustion*, pages 1357–1364. Proceedings of the Combustion Institute, 1992.
- [38] N. J. Marrone, I.M. Kennedy, and F.L. Dryer. Coke formation in the combustion of isolated heavy oil droplets. *Combustion Science and Technology*, 36:149–170, 1984.
- [39] Ministère de l’Équipement. Circulaire n 96-85 du 11 octobre 1996 relative aux cendres issues de la filtration des gaz de combustion de combustibles d’origine fossile dans des installations classées pour la protection de l’environnement. BO min. Équip. n1109-96/93 du 10 décembre 1996.
- [40] Jean-Claude Guibet. Les techniques de l’ingénieur - carburants et combustibles liquides - article a1730, 1988.
- [41] Dominique Grimbert. Les techniques de l’ingénieur - production de chaleur - article b 2120.
- [42] American Petroleum Institute. *Robust summary of information on heavy fuel oils*. API, 2004.
- [43] Chandra W. Angle, Yichen Long, Hassan Hamza, and Leo Lue. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions. *Fuel*, 85:492–506, 2006.
- [44] Hong E and Paul Watkinson. A study of asphaltène solubility and precipitation. *Fuel*, 83:1881–1887, 2004.
- [45] H.W. Yarranton, H. Hussein, and J.H. Masliyah. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *Energy Conversion and Management*, 39:1981–1989, 1998.
- [46] F. Trejo, G. Centeno, and J. Ancheyta. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. *Fuel*, 83:2169–2175, 2004.
- [47] J.T. Miller, R.B. Fisher, P. Thiagarajan, R.E. Winans, and J.E. Hunt. Separation of asphaltenes into two phases. *Energy Fuels*, 12:1290–1298, 1998.
- [48] S.A. Mousavi-Dehghani, M.R. Riazi, M. Vafaie-Sefti, and G.A. Mansoori. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 42:145–156, 2004.
- [49] V.A.M. Branco, G.A. Mansoori, L.C. De Almeida Xavier, S.J. Park, and H. Manafi. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32:217–230, 2001.
- [50] Danuta M. Sztukowski and Harvey W. Yarranton. Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285:821–833, 2005.
- [51] Yu-Feng Hu and Tian-Min Guo. Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation. *Fluid Phase Equilibria*, 192:13–25, 2001.
- [52] Jean Poré. Emulsions, micro-émulsions, émulsions multiples, ed. techniques des industries des corps gras, 1992, isbn 2-9507241-0-8.
- [53] D.L. Urban and F.L. Dryer. New results on coke formation in the combustion of heavy-fuel droplets. In *Twenty-third Symposium (International) on Combustion*, pages 1437–1443, 1990.
- [54] M.A. Farah, R.C. Oliveira, J.N. Caldas, and K. Rajagopal. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variations with temperature and water volume fraction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 48:169–184, 2005.
- [55] C.Y. Lin and S.A. Lin. Effects of emulsification variables on fuel properties of two- and three-phase biodiesel emulsions. *Fuel*, 86:210–217, 2007.

- [56] A. Kerihuel et al. Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel - part 1 : Formulations and influential parameters. *Fuel*, 85:2640–2645, 2006.
- [57] H.P. Ronningsen. Correlations for predicting viscosity of w/o emulsions based on north sea crude oils, proc. spe int. symp., oil field chem., spe 28968.
- [58] C.T. Avedisian and I. Glassman. Superheating and boiling of water in hydrocarbons at high pressures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24:695–706, 1981.
- [59] J.G. Eberhart, W. Kremsner, and M. Blander. Metastability limits of superheated liquids : bubble nucleation temperatures of hydrocarbons and their mixtures. *Journal of Colloids and Interfacial Science*, 50:369–378, 1975.
- [60] E. Dickinson. The influence of chain length on the surface tensions of oligomeric mixtures. *Journal of Colloids and Interfacial Science*, 53:467–475, 1975.
- [61] H. Jahani and S.R. Gollahalli. Characteristics of burning jet a fuel and jet a fuel-water emulsion sprays. *Combustion and Flame*, 37:145–154, 1980.
- [62] J.H. Rhim, S.Y. No, G.Y. Lee, and O.Y. Yang. Spray characteristics of water/oil emulsified fuel. In *Eighth International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, pages –. Pasadena, 2000.
- [63] C. Mabilhe, F. Leal-Calderon, J. Bibette, and V. Schmidt. Monodisperse fragmentation in emulsions : Mechanisms and kinetics. *Europhysics Letter*, 61:708–714, 2003.
- [64] T. Lemenand, D. Della Valle, Y. Zellouf, and H. Peerhossaini. Droplets formation in turbulent mixing of two immiscible fluids in a new type of static mixer. *International Journal of Multiphase Flow*, 29:813–840, 2003.
- [65] J.M. Ballester and C. Dopazo. Experimental study of the influence of atomization characteristics on the combustion of heavy oil. *Combustion Science and Technology*, 103:235–263, 1994.
- [66] A.H. Lefebvre. Atomization and sprays. Combustion : An international series, Ed. Taylor & Francis, 1996 (ISBN 0-89116-603-3).
- [67] S.L. Lerner, H.S. Homan, and W. A. Sirignano. Multicomponent droplet vaporization at high reynolds number : Size, composition and trajectory histories. In *AIChe meeting, Chicago*. AIChe, 1980.
- [68] J.O. Hinze. Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes. *AIChe Journal*, 1(3):289–295, 1955.
- [69] W.R. Lane. Shatter of drops in streams of air. *Industrial Engineering Chemistry*, 43(6):1312–1317, 1951.
- [70] F.C. Haas. Stability of droplets suddenly exposed to a high-velocity gas stream. *AIChe Journal*, 10:920–924, 1964.
- [71] A.R. Hanson, E.G. Domich, and H.S. Adams. Shock tube investigation on the break-up of drops by air blasts. *Physics of Fluids*, 6:1070–1080, 1963.
- [72] S.R. Gollahalli, M.K. Nasrullah, and J.H. Bhashi. Combustion and emission characteristics of burning sprays of a residual oil and its emulsions with water. *Combustion and Flame*, 55:93–103, 1984.
- [73] G. Castanet, P. Lavieille, F. Lemoine, M. Lebouché, A. Atthasit, Y. Biscos, and G. Lavergne. Energetic budget on an evaporating monodisperse droplet stream using combined optical methods - evaluation of the convective heat transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16:1003–1008, 2002.
- [74] R. Samson, D. Bedeaux, M.J. Saxton, and J.M. Deutch. A simple model of fuel spray burning – i: Random sprays. *Combustion and Flame*, 31:215–221, 1978.
- [75] Lee G. Dodge and Clifford A. Moses. Drop size measurements in evaporating realistic sprays of emulsified and neat fuels. ASME report No.83-GT-231.

- [76] C.H. Wang, W.G. Hung, S.Y. Fu, W.C. Huang, and C.K. Law. On the burning and microexplosion of collision-generated two-component droplets: miscible fuels. *Combustion and Flame*, 134:289–300, 2003.
- [77] S.S. Sazhin, W.A. Abdelghaffar, E.M. Sazhina, and M.R. Heikal. Models for droplet transient heating: Effects on droplet evaporation, ignition, and break-up. *International Journal of Thermal Sciences*, 44:610–622, 2005.
- [78] A.P. Kryukov, V.Yu. Levashov, and S.S. Sazhin. Evaporation of diesel fuel droplets: Kinetic versus hydrodynamic models. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:2541–2549, 2004.
- [79] S. Prakash and W. A. Sirignano. Liquid fuel droplet heating with internal circulation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 21:885–895, 1978.
- [80] H.H. Chiu. Advances and challenges in droplet and spray combustion. i. toward a unified theory of droplet aerothermochemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26:381–416, 2000.
- [81] B. Abramzon and W. A. Sirignano. Droplet vaporization model for spray combustion calculations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 32(9):1605–1618, 1988.
- [82] E.M. Sparrow and J.L. Gregg. Evaporation of diesel fuel droplets and classical combustion. *Trans. ASME*, 80:879–886, 1958.
- [83] G.L. Hubbard, V.E. Denny, and A.F. Mills. Evaporation phenomena of fuel droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16:1003–1008, 1973.
- [84] M.C. Yuen and L.W. Chen. On drag of evaporating liquid droplets. *Combustion Science and Technology*, 14:147–154, 1976.
- [85] W. E. Ranz and W. R. Marshall Jr. Evaporation from drops. *Chemical Engineering Process*, 126:1845–1855, March 1952.
- [86] P. Lara-Urbaneja and W.A. Sirignano. Theory of transient multicomponent droplet vaporization in a convective field. In *18th Symposium (International) on Combustion*. The combustion institute, 1981.
- [87] C.K. Law, S. Prakash, and W. A. Sirignano. Theory of convective, transient, multicomponent droplet vaporization. In *16th (International) Symposium on Combustion*. The combustion institute, 1977.
- [88] S. Prakash and W. A. Sirignano. Theory of convective droplet vaporization with unsteady heat transfer in the circulating liquid phase. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 23:253–268, 1980.
- [89] B. Abramzon and S. Sazhin. Droplet vaporization model in the presence of thermal radiation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48:1868–1873, 2005.
- [90] S.S. Sazhin. Bubble nucleation mechanisms of liquid drops superheated in other liquids. *International Journal of Heat and Mass transfer*, 47:3327–3340, 2004.
- [91] C.K. Law and H.K. Law. A d2-law for multicomponent droplet vaporization and combustion, aiaa-81-0264 - aiaa 19th aerospace sciences meeting, st. louis, missouri usa. In *AIAA 19th Aerospace Sciences Meeting*, 1981.
- [92] B.Seth, S.K. Aggarwal, and W.A. Sirignano. Flame propagation through an air-fuel spray mixture with transient droplet vaporization. *Combustion and Flame*, 39:149–168, 1980.
- [93] C.K. Westbrook, Y. Mizobuchi, T.J. poinso, P.J. Smith, and J. Warnatz. Computational combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30:125–157, 2005.
- [94] S.Kumagai and S.Okajima. Further investigations of combustion of free droplets in a freely falling chamber including moving droplets. In *15th Symposium (International) on Combustion*, pages 401–417. The combustion institute, 1975.

- [95] T. Kadota and H. Yamasaki. Recent advances in the combustion of water fuel emulsion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28, 1982.
- [96] R.W. Butcher. *Evaluation of the combustion performance of a hamworthy simplex pressure jet burner*. British Petroleum, 1968. Report No. 30980.
- [97] J.M. Ballester, N. Fueyo, and C. Dopazo. Combustion characteristics of heavy oil-water emulsions. *Fuel*, 75(6):695–705, 1996.
- [98] R.W. Cahn. *Encyclopedia of materials science and engineering - Metastable states of water*. Pergamon Press, 1988.
- [99] A. Lif and K. Holmberg. Water-in-diesel emulsions and related systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123:231–239, 2006.
- [100] P. Papon and J. Leblond. Thermodynamique des états de la matière - ed. hermann, coll. enseignement des sciences - vol.41, 1990 (isbn 2-7056-6107-7).
- [101] C.T. Avedisian. Spontaneous nucleation in droplet combustion. ASME paper No. 81-WA/HT-43.
- [102] R.E. Apfel. *Vapor cavity formation in liquids-Technical Memorandum 62*. Harvard University, 1970.
- [103] T.J. Darvis, M.D. Donohue, and J.L. Katz. Bubble nucleation mechanisms of liquid drops superheated in other liquids. *Journal of Colloids and Interfacial Science*, 50:359–368, 1975.
- [104] C.T. Avedisian. Superheating and boiling of water in hydrocarbons and in hydrocarbon mixtures - phd thesis, 1980.
- [105] R. Villasenor and F. Garcia. An experimental study of the effects of asphaltenes on heavy fuel oil droplet combustion. *Fuel*, 78:933–944, 1999.
- [106] J. C. Lasheras, A.C. Fernandez-Pello, and F.L. Dryer. Experimental observations on the disruptive combustion of free droplets of multicomponent fuels. *Combustion Science and Technology*, 22:195–209, 1980.
- [107] A. Burkert, D. Grebner, D. Müller, and W. Triebel. Single-shot imaging of formaldehyde in hydrocarbon flames by xef laser-induced fluorescence. In *Proceedings of the Combustion Institute*, pages 1655–1661, 2000.
- [108] M. Ikegami, G. Xu, K. Ikeda, S. Honma, H. Nagaishi, D.L. Dietrich, and Y. Takeshita. Distinctive combustion stages of single heavy oil droplet under microgravity. *Fuel*, 82:293–304, 2003.
- [109] M.A.A. Nazha and R.J. Crookes. Effect of water content on pollutant formation in a burning spray of water-in-diesel fuel emulsion. In *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, pages 2001–2010. Proceedings of The Combustion Institute, 1984.
- [110] N. Shaygan and S. Prakash. Droplet ignition and combustion including liquid-phase heating. *Combustion and Flame*, 102:1–10, 1995.
- [111] C.T. Avedisian and R.P. Andres. Bubble nucleation in superheated liquid-liquid emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 64(3), 1978.
- [112] Y. Mizutani and A.Taki. Mechanisms and characteristics of combustion of water-in-oil emulsion sprays. *ASME report No. 80- WA/HT-36*, 0:2–7, 1980.
- [113] R.M. Fristom and A.A. Westenberg. *Flame structure*. McGraw-Hill, 1965.
- [114] H. Watanabe, Y. Suwa, Y. Matsushita, Y. Morozumi, H. Aoki, S. Tanno, and T. Miura. Spray combustion simulation including soot and no formation. *Energy Conversion and Management*, 48:2077–2089, 2007.
- [115] J.A. Miller and C.T. Bowman. Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 15:287–338, 1989.

- [116] E. Hampartsoumian, W. Nimmo, M. Pourkashanian, A. Williams, and M. Missaghi. The prediction of nox emissions from spray combustion. *Combustion Science and Technology*, 93:153–172, 1993.
- [117] A. Datta and S.K. Som. Combustion and emission characteristics in a gas turbine combustor at different pressure and swirl conditions. *Applied Thermal Engineering*, 19:949–967, 1999.
- [118] De Soete. Overall reaction rates of no and n2 formation from fuel nitrogen. *Proceedings of the Combustion Institute*, 15:1093, 1974.
- [119] D.L. Urban and F.L. Dryer. Formation of coke particulate in the combustion of residual oil: Particle size and mass prediction from initial droplet diameter, american society of mechanical engineers (asme) proceedings - heat transfer division, 1990, vol. 142, p.83.
- [120] N. J. Marrone, I.M. Kennedy, and F.L. Dryer. Coke formation in the combustion of isolated heavy oil droplets. *Combustion Science and Technology*, 36:149–170, 1984.
- [121] J.J. Sangiovanni and L.G. Dodge. Observations of flame structure in combustion of monodispersed droplet streams. In *Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, 1978.
- [122] T. Kunimoto. Flame emission radiation. *Heat transfer - Japanese Research*, 1:51, 1972.
- [123] C.K. Law and H.K. Law. Theory of quasi-steady one-dimensional diffusional combustion with variable properties including distinct binary diffusion coefficients. *Combustion and Flame*, 29:269–275, 1977.
- [124] S.C. Cheng and R.I. Vachon. A technique for predicting the thermal conductivity of suspensions, emulsions and porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 13:537–546, 1969.
- [125] J.C. Maxwell. A treatise on electricity and magnetism - third edition, vol. 1, chap. 9, art. 314. dover, nyc, 1954.
- [126] E.M. Sparrow and J.L. Gregg. Trans. asme (80), 1958.
- [127] G.L. Hubbard, V.E. Denny, and A.F. Mills. undocumented title. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16:1003–1008, 1973.
- [128] Wilke. Undocumented title. *Chemical Engineering Progress*, 42:95–105, 1950.
- [129] D. Lemonnier, S. Volz, and K. Joulain. *Calcul de la conduction thermique aux microéchelles en résolvant l'Equation de Transfert Radiatif (ETR) des phonons, 6ème Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois de Thermique des Systèmes, 2003*. Rous, 2003.
- [130] S.S. Sazhin, W.A. Abdelgaffar, P.A. Krutitskii, E.M. Sazhina, and M.R. Heikal. New approaches to numerical modelling of droplet transient heating and evaporation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48:4215–4228, 2005.
- [131] F. tao, D.E. Foster, and R.D. reitz. characterization of soot particle distribution in conventional, non-premixed di diesel flame using a multi-step phenomenological soot model. *Proceedings of the Combustion Intitute*, 31:2991–2998, 2007.
- [132] A. Barreios, M.G. Carvalho, M. Costa, and FC Lockwood. unspecified title. *Combustion and Flame*, 92:231, 1993.
- [133] A. Saario, A. Rebola, P.J. Coelho, M. Costa, and A. Oksanen. Heavy fuel oil combustion in a cylindrical laboratory furnace: measurements and modeling. *Fuel*, 84:359–369, 2005.
- [134] T. Furuhashi, S. Tanno, T. Miura, Y. Ikeda, and T. Nakajima. Performance of numerical spray combustion simulation. *Energy Conversion and Management*, 38:1111–1122, 1997.
- [135] B.E. Launder and D.B. Spalding. Lectures in mathematical models of turbulence, academic press, london, 1972.
- [136] T.B. Grabinger, A. Inauen, R. Bombach, B. Kappeli, and W. Hubschmid. Liquid-fuel/air premixing in gas turbine combustors: Experiment and numerical simulation. *Combustion and Flame*, 124:422–443, 2001.

- [137] D.G. Sloan, P.J. Smith, and L.D. Smoot. unspecified title. *Progress in Energy and Combustion Science*, 12:163, 1986.
- [138] D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, and C. Rahmouni. Simulation numérique comparée de la combustion d'un spray de fioul lourd et en émulsion. In *Proceedings Société Française de Thermique*, pages CD-ROM. SFT, 2007.
- [139] S.A. Morsi and A.J. Alexander. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. *Journal of Fluid Mechanics*, 55:193–208, 1972.
- [140] J.F. Dooher, S. Jakatt, R. Lippman, T. Morrone, and D. Wright. Formation of water/oil emulsion with steam-atomizing burner. *Fuel*, 57:381–382, 1978.
- [141] A. Burkert et al. Investigation of droplet ignition under microgravity conditions using laser-based techniques - an overview. *Acta Astronautica*, 55:199–209, 2004.
- [142] C.K. Westbrook and F.L. Dryer. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 10:1–57, 1984.
- [143] B. Seth, S.K. Aggarwal, and W.A. Sirignano. Flame propagation through an air-fuel spray mixture with transient droplet vaporization. *Combustion and Flame*, 39:149–168, 1980.
- [144] J.König, T.Bolik, C. Eigenbrod, H.J. Rath, D. Grebner, D. Müller, and W. Triebel. Sapporo. In *Proceedings of the Drop Tower Days*, pages 132–134, 1998.
- [145] F. Behrend B. Bäuerle, J. Warnatz. a. In *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 26, pages 2619–2626, 1996.
- [146] F. tao, D.E. Foster, and R.D. reitz. characterization of soot particle distribution in conventional, non-premixed di diesel flame using a multi-step phenomenological soot model. *Proceedings of the Combustion Intitute*, 31:2991–2998, 2007.
- [147] A. Datta and S.K. Som. Combustion and emission characteristics in a gas turbine combustor at different pressure and swirl conditions. *Applied Thermal Engineering*, 19:949–967, 1999.
- [148] N. Shaygan and S. Prakash. Droplet ignition and combustion including liquid-phase heating. *Combustion and Flame*, 102:1–10, 1995.
- [149] E.A.Guggenheim. *Mixtures*. Oxford University Press, 1952.
- [150] J.Weissmann. Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne. Publications de l'institut français du pétrole, Ed. Technip, 2000.
- [151] C.H. Wang, C.K. Law, and X.Q. Liu. Combustion and microexplosion of freely falling multicomponent droplets. *Combustion and Flame*, 56:175–197, 1984.
- [152] M. Lecompte. Etude expérimentale des sprays d'huile dans un moteur à combustion interne : influence de l'écoulement de blow-by et participation à la consommation d'huile, thèse de l'université de rouen soutenue le 19 janvier 2007.
- [153] J.A. Kozinski. Pacs formation and interaction in semipractical flames of liquid fuels. *Combustion and Flame*, 96:249–260, 1994.
- [154] M.Goldsmith and S.S. Penner. On the burning of single drops of fuel in an oxidizing atmosphere. *Jet Propulsion*, 24:1–10, 1954.
- [155] G.A.E. Godsave. Studies of the combustion of drops in a fuel spray : The burning of single drops of fuel. In *Fourth Symposium (International) on Combustion*, pages 810–830. Williams, Wilkins, Baltimore, 1953.
- [156] D.B. Spalding. The combustion of liquid fuels. In *Sixteenth symposium (International) on combustion*, pages 847–864. Proceedings of the Combustion Institute, 1953.
- [157] H. Wise, J. Lorell, and B.J. Wood. The effect of chemical and physical parameters on the burning rate of a liquid droplet ne serait pas com. In *fifth symposium (International) on combustion*, pages 132–141. Proceedings of the Combustion Institute, 1955.

- [158] J. Dooher, R. Genberg, Sung Moon, B. Gilmartin, S. Jackatt, J. Skura, and D. Wright. Combustion studies of water/oil emulsion on a commercial boiler using no. 2 oil and low and high sulphur no. 6 oil. *Fuel*, 59:883–892, 1980.
- [159] M. Takei, T. Tsukamoto, and T. Niioka. Ignition of blended-fuel droplet in high-temperature atmosphere. *Combustion and Flame*, 93:149–156, 1993.
- [160] C.K. Law. Asymptotic theory for ignition and extinction in droplet burning. *Combustion and Flame*, 24:89–98, 1975.
- [161] A.T.S. Cunningham, B.J. Gliddon, and R.T. Squires. Water-in-oil combustion as a technique for burning extra heavy fuel oils in large power station boilers, proceedings of the royal society of london. series a, mathematical and physical sciences, vol. 423, no. 1865 (jun. 8, 1989), pp. 233–265.
- [162] C.K. Law and H.K. Law. A d2-law for multicomponent droplet vaporization and combustion, aiaa 19th aerospace sciences meeting, 12–15 january 1981 - st. louis, missouri, usa.
- [163] C.K. Law and S.H. Chung. An ignition criterion for droplets in sprays. *Combustion Science and Technology*, 22:17–26, 1980.
- [164] E. Ranzi, A. Sogaro, P. Gaffuri, G. Pennati, C.K. Westbrook, and W.J. Pitz. A new comprehensive reaction mechanism for combustion of hydrocarbon fuels. *Combustion and Flame*, 99:201–211, 1994.
- [165] D. Yossefi, M.R. Belmont, S.J. Maskell, and G. Ben-Dor. Stimulation and implementation of laminar flow reactors for the study of combustion systems for ethane, methane and deborane. *Fuel*, 77:173–181, 1998.
- [166] C.K. Westbrook and F.L. Dryer. Chemical kinetic modelling. *Combustion Science and Technology*, 27:31, 1981.
- [167] C.K. Westbrook and F.L. Dryer. Simplified reaction mechanisms for the oxydation of hydrocarbon fuels in flames. *Combustion Science and Technology*, 27:31, 1981.
- [168] E. Djavdan, N. Darabiha, V. Giovangigli, and S.M. Candel. Strained propane air flames with detailed and reduced kinetic schemes. *Combustion Science and Technology*, 1991.
- [169] J. Warnatz. The mechanism of high temperature combustion of propane and butane. *Combustion Science and Technology*, 34:144–200, 1983.
- [170] T.P. Coffee, A.J. Kothar, and M.S. Miller. The overall reaction concept in premixed, laminar, steady state flames. i. stoichiometries. *Combustion and Flame*, 54:155, 1983.
- [171] C.K. Law. Theory of thermal ignition in fuel droplet burning. *Combustion and Flame*, 31:285–296, 1978.
- [172] V.P. Skripov. Metastable liquids, ed. j. wiley and sons, 1974.
- [173] J.H. Lienhard and A. Karimi. Homogeneous nucleation and the spinodal line. *ASME Journal of Heat Transfer*, 103(1):61–64, 1981.
- [174] J. Warnatz. *Rate coefficients in the C/H/O System*. Springer Verlag NYC, 1984.

Annexe A

Modèle de combustion en spray : code source

Le code source qui a été ajouté aux fonctionnalités déjà présentes du logiciel FLUENT 6.0 comprend toutes les modifications nécessaires à modéliser une gouttelette d'émulsion, à partir d'une gouttelette de combustible pur (Fig. 3.2). Ces modifications font appel à la programmation par objets et par fonctions, dans le cadre des possibilités offertes par les *user-defined functions* compilées en tant que code C++, puis chargées conjointement à la simulation FLUENT en cours d'implémentation. La Fig. A.1 montre l'organisation globale de ces fonctions. Les initiales DPM signifient *discrete phase model*, ou modèle de prise en compte d'une phase liquide, présente à un nombre fini d'endroits de la phase gazeuse.

Ainsi, chaque gouttelette de combustible (pur comme émulsionné) est une instance de la classe **Particle** auquel le pointeur ***p** permet d'accéder. FLUENT 6.0 ne permet de charger qu'une seule fonction ayant accès au suivi lagrangien de la gouttelette (classe **DEFINE_DPM_SCALAR_UPDATE**). Dans ce programme, cette fonction a pour nom de code **knight**, elle représente la "clef de voûte" du modèle et coordonne l'ensemble des autres fonctions, qui la renseignent au besoin. En particulier elle contient le modèle de "couches de sphères" des gouttelettes d'émulsion, les gouttelettes de fioul pur ayant une température homogène (modèle thermique standard FLUENT 6.0). Douze fonctions, en haut à gauche sur la Fig.A.1, fournissent à la fonction **knight** les résultats et les données des corrélations indispensables au calcul des transferts thermique et massique depuis la phase gazeuse environnante vers la gouttelette liquide. Les fonctions **spray1** à **spray239** définissent les conditions initiales (masse, vitesse, diamètre etc.) des injections de flux de gouttelettes du spray.

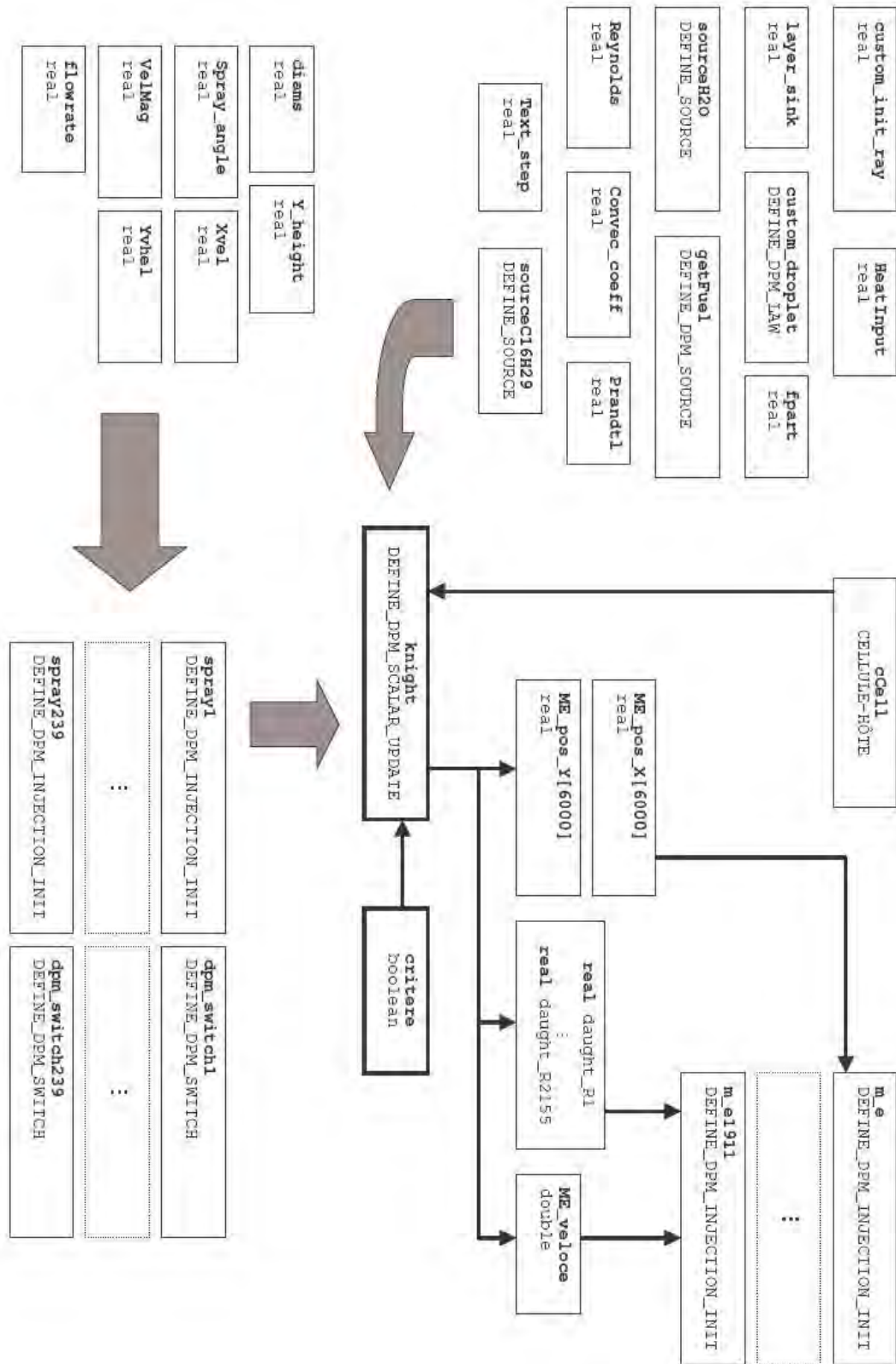


FIG. A.1 – Schéma d'organisation des fonctions implémentées

Par exemple, la fonction `Convec_coeff` calcule le coefficient de transfert convectif h [$W.m^{-2}.K^{-1}$] par la corrélation de Ranz et Marshall (Eq.1.27), elle fait appel à une autre fonction `Prandtl` pour le calcul du nombre de Prandtl. A la différence d'un code où toutes la variables physiques seraient implémentées à l'intérieur d'une seule formule "volumineuse", cette stratégie de modélisation (*modélisation par fonction*) permet de bâtir des modèles numériques de façon simple et efficace.

```
real Convec_coeff(Tracked_Particle *p, real T_0){
    /* Ranz&Marshall correlation */
    return (C_K_L(RP_CELL(&p->cCell),RP_THREAD(&p->cCell)) / P_DIAM(p)) * (2
+ 0.6 * pow(Reynolds(p),0.5) * pow(Prandtl(p),0.33));
    /* return 150; */
}

real Prandtl(Tracked_Particle *p){
    return C_CP(RP_CELL(&p->cCell),RP_THREAD(&p->cCell)) * C_MU_L(RP_CELL(&p->
cCell),RP_THREAD(&p->cCell)) / C_K_L(RP_CELL(&p->cCell),RP_THREAD(&p->cCell)
);
}
```

La fonction booléenne `critere` renseigne sur la validité du critère de micro explosion. Dès qu'elle devient vraie, la gouttelette d'émulsion (à laquelle la fonction de suivi `knight` était rattachée) cesse d'exister. A cet instant, les vecteurs `ME_POS_X` et `ME_POS_Y` se voient stockées à des coordonnées choisies (8 par gouttelette d'émulsion existante) les coordonnées du lieu de la micro explosion, de même pour les rayons des gouttelettes-filles (`daught_R1` à `daught_R2155`) et leur vitesse relative initiale (`ME_veloce`), qui sont des fonctions partiellement aléatoires des variables de la gouttelette d'émulsion à cet instant. Comme FLUENT ne donne pas la possibilité d'initialiser les calculs des gouttelettes-filles après les gouttelettes d'émulsion, pour la première itération les variables des gouttelettes-filles (localisation, diamètre, vitesse etc.) sont initialisées à des valeurs arbitraires.

Le code de cette fonction `critere` est reproduit ci-après; la modifier permettrait de constater l'impact d'une modification du critère de micro explosion sur la morphologie de l'ensemble de la flamme.

```
boolean critere(Tracked_Particle *p){
    /* Check (boiling point of fuel) > (spinodal limit) */
    /* Please note that T_w(ext) = p->user[nb_layers + p->user[3] + 3] */
    int lieu = 3 + nb_layers + p->user[3] - 1;
    return p->user[lieu] >= 600;
}
```

Pour chaque gouttelette, il est possible de stocker des données susceptibles d'être modifiées au cours de son suivi lagrangien dans un nombre virtuellement infini de variables rattachées à la gouttelette `*p`:

```
p->user[0] = 0;
p->user[1] = 1;
p->user[2] = 2;
p->user[3] = 3;
.....
```

Dans ce modèle, ces variables contiennent, pour les quatre premières d'entre elles :

- l'identité de la gouttelette sous forme d'un nombre entier (attribution par la fonction `DPM_SWITCH`)
- la quantité de fioul évaporé ($kg.s^{-1}$)
- la température de la couche superficielle (fournie aux corrélations de transfert thermique et massique)
- l'indice de la couche superficielle actuelle

Toutes les variables suivantes contiennent la température des couches concentriques de combustible, et la température de l'eau contenue dans les couches concentriques concernées. Pour permettre l'application d'une méthode numérique d'Euler, la connaissance de la température au pas de temps précédent du suivi lagrangien est nécessaire : elle est stockée pour le pas de temps suivant dans le vecteur `T_old`. L'interface FLUENT 6.0 permet d'affiner ce pas de temps autant que l'utilisateur le juge nécessaire.

Annexe B

Modélisation des flammes de diffusion

B.1 Trois hypothèses des flammes de diffusion

Dans cette partie, nous allons exposer les trois hypothèses fondamentales aux modélisations de flammes de diffusion exposées ultérieurement ("D²-law" et "S-curve"). Ces hypothèses sont la symétrie sphérique, la cinétique chimique de combustion et l'approximation "flame sheet".

Symétrie sphérique

Cette hypothèse permet de poser des équations à une seule variable spatiale (i.e. le rayon r) pour modéliser des flammes de diffusion. En toute rigueur, ces modèles sont validés en observant des flammes de diffusion sous micro-gravité [141].

Dryer [1] explique que dès les années 1950, la symétrie sphérique est reconnue comme une configuration permettant l'étude des flammes de diffusion, en particulier l'influence réciproque de 3 phénomènes :

- Réactions chimiques de combustion
- Flux de vapeurs de fioul et d'air
- Vaporisation à la surface de la gouttelette

Il explique également [1] que ces modèles se développèrent avant l'avènement de l'informatique. La Fig. B.1 montre l'écart entre cette hypothèse et la réalité dans le cas d'un écoulement autour de la gouttelette.

L'approximation "flame sheet"

Law [2] explique l'approximation *flame sheet* par des réactions de combustion beaucoup plus rapides que la diffusion en phase gazeuse. La flamme de diffusion peut alors être considérée comme très fine, une surface sphérique modélisée comme un puit de réactifs et une source de produits de combustion (Fig. B.2). Une autre conséquence de cette hypothèse est qu'une molécule de réactif (hydrocarbure ou di-oxygène) ne peut pas passer au-travers de cette zone de réaction malgré son épaisseur supposée infinitésimale.

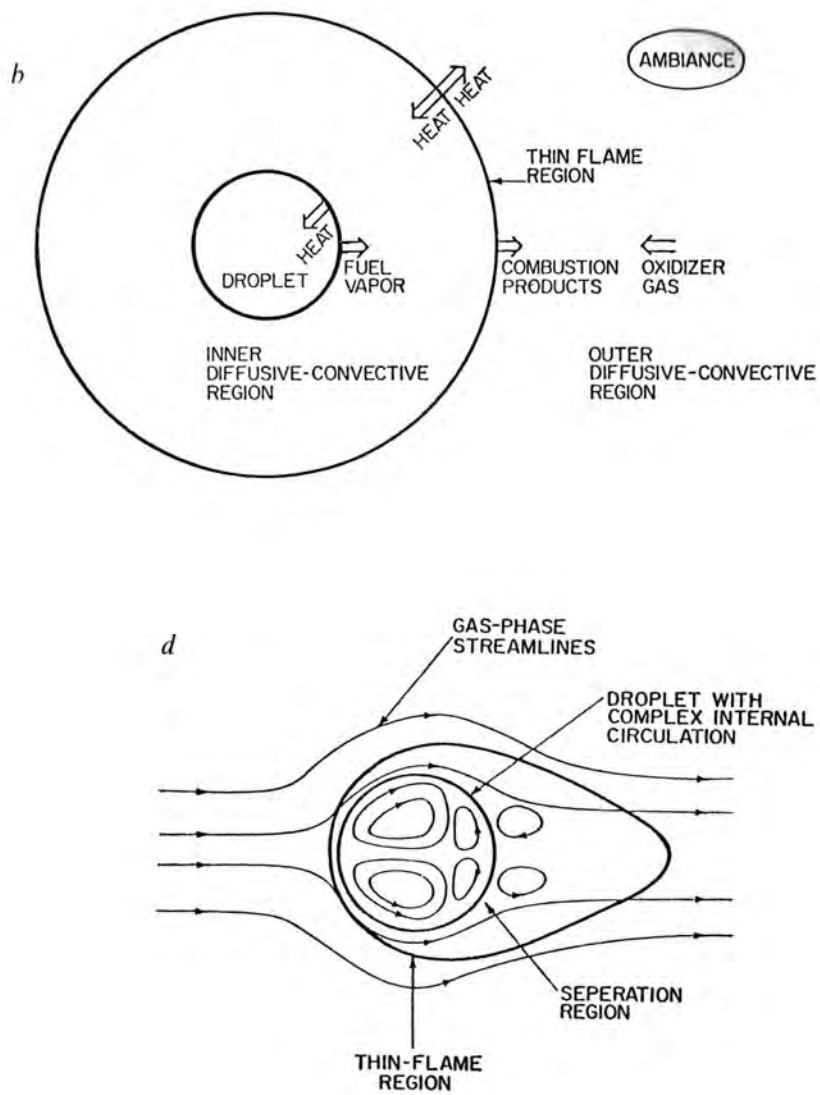


FIG. B.1 – *Symétrie sphérique : modélisation (b) et réalité (d) [2]*

En outre, cette approximation *flame sheet* permet d'écrire séparément les équations de la zone de réaction fondées sur des réactions chimiques, et les équations de transport diffusif (chaleur et matière) entre la surface de la gouttelette et la flamme de diffusion. Tout modèle considérant combustion et transport diffusif dans des zones séparées fait implicitement cette hypothèse. La Fig. B.2 permet de visualiser l'approximation *flame sheet*.

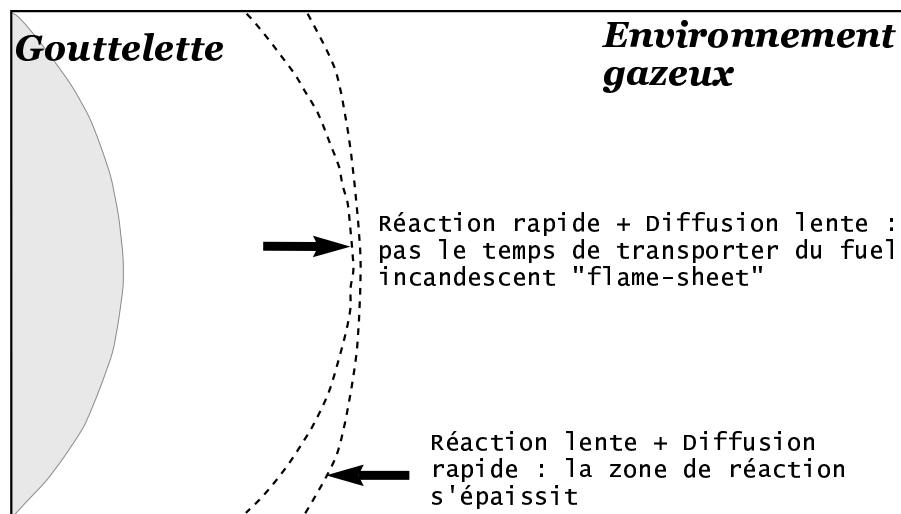


FIG. B.2 – L'approximation "flame-sheet", utilisée en combustion diphasique [2, 4]

L'approximation *flame sheet* n'est remise en question qu'avec des flammes de diffusion non sphériques (vitesse relative importante de l'écoulement gazeux, $\simeq 50 \text{ m.s}^{-1}$ dans un injecteur). Elle est utilisée dans les modèles de flammes de diffusion idéales (D^2 -law et *S-curve*) décrits en annexe.

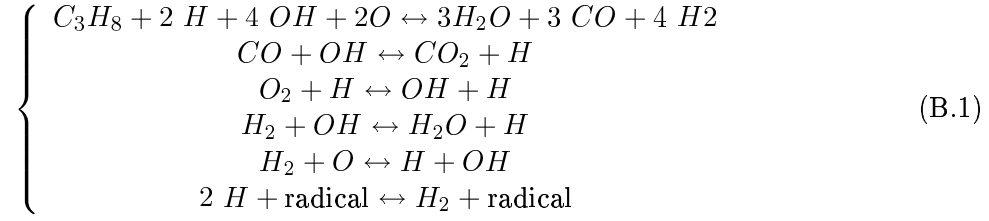
La justification de l'hypothèse de *flame sheet* peut être effectuée au moyen des données reproduites ci-après sur la cinétique des réactions de combustion.

Les réactions de combustion

La combustion des hydrocarbures est un ensemble de réactions chimiques divisées en initiation, ramification, propagation, rupture dont l'étude est reconnue comme complexe. En effet la combustion du simple méthane CH_4 comporte déjà plusieurs dizaines de réactions intermédiaires [165]. La formation des polluants oxydes d'azote NO_x ou CO se produit au cours de ces réactions intermédiaires. Toutes ces réactions intermédiaires ont des cinétiques différentes, et les produits de ces réactions intermédiaires sont souvent eux-mêmes des hydrocarbures combustibles [142].

De plus, l'existence ou le caractère négligeable de certaines réactions intermédiaires varie selon les conditions : par exemple, les réactions entre atomes d'hydrogène H et hydrocarbures sont dominantes à faible facteur d'air, et deviennent négligeables avec un fort excès d'air. Au-dessus et en-dessous de 1000 K, certaines réactions intermédiaires sont ou ne sont pas à prendre en compte. Par conséquent, un mécanisme de réaction valable dans une situation de combustion donnée ne l'est pas forcément dans une autre [142].

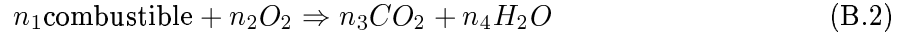
La combustion d'une molécule, simple par rapport aux fiouls lourds, à savoir le propane C_3H_8 admet un schéma, c'est-à-dire un ensemble de réactions chimiques, détaillé avec 31 espèces chimiques et 123 réactions intermédiaires [169]. A partir d'opérations chimiques de simplifications, on obtient un schéma réduit Eq. B.1 [168]:



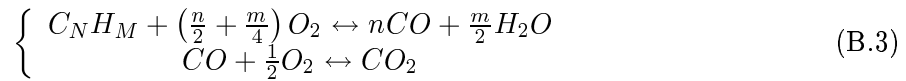
Certaines espèces chimiques intermédiaires, absentes de ce schéma réduit, sont considérées comme étant de concentration quasi-stationnaire nulle au cours de ces réactions. Cette approximation de quasi-stationnarité est à la base de nombreux modèles de cinétique chimique [142]. Les vitesses de réaction correspondantes sont obtenues grâce à cette quasi-stationnarité. Cette méthode, valable dans le cas de mélanges pauvres, devient inadéquate pour des pressions ou des richesses élevées où certaines espèces ne peuvent plus être considérées comme quasi-stationnaires.

Plus l'hydrocarbure est long ou ramifié, plus le nombre de réactions chimique intermédiaires augmente. S'agissant des combustibles liquides hydrocarbures, il est reconnu que les réactions d'oxydation pour H_2 et CO sont à la base du mécanisme d'ensemble, et les réactions et les espèces intermédiaires s'ajoutent à mesure que la formule du combustible se complexifie [164].

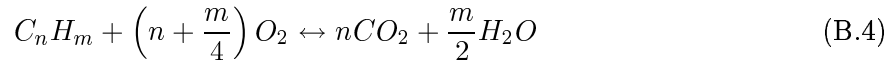
L'équation-bilan équivalente à toutes ces réactions intermédiaires s'écrit sous la forme (Eq. B.2). La combustion est exothermique même si certaines réactions intermédiaires sont endothermiques:



Ou encore:



L'Eq. B.3 revient à considérer (Eq. B.4)



Des schémas de réactions élémentaires permettent aujourd'hui de résoudre des systèmes d'équations de cinétique chimique. Ces schémas sont fondés sur l'hypothèse que les combustibles complexes brûlent suivant des successions de réactions élémentaires identifiées pour des combustibles plus simples [174]. Pour résoudre les systèmes cinétiques, des codes de calcul sont aujourd'hui commercialisés, tel CHEMKIN. La vitesse de combustion est couramment admise sous la forme (Eq. B.5):

$$W = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{combustible}]^a [O_2]^b \quad (B.5)$$

$$\text{avec: } \begin{cases} A & : \text{ Facteur de probabilité de collision} \\ & \text{et d'orientation des molécules} \\ E_a & : \text{ Energie d'activation} \\ R & : \text{ Constante des gaz parfaits} \\ T & : \text{ Température} \\ a,b & : \text{ Ordres partiels de la réaction} \end{cases}$$

Selon les auteurs, la combustion est assimilée à une réaction élémentaire ($a = n_1$, $b = n_2$ de l'Eq. B.2) mais alors A et E_a seront fonctions de la concentration en combustible et en dioxygène (Coffe *et al.*[170]). Ou bien A et E_a sont des constantes, laissant a et b différer de n_1 et n_2 (Westbrook et Dryer [166, 167]).

Westbrook et Dryer [142] fournissent des données pour déterminer la vitesse de réaction au moyen de l'Eq. B.5 pour différents hydrocarbures, reportées Tab. B.1. On constate que, plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la combustion est lente. Ce qui peut être mis en relation avec la complexification des mécanismes de combustion inhérente à l'allongement des chaînes hydrocarbonées.

Hydrocarbure	C_4H_{10}	C_7H_{16}	$C_{10}H_{22}$
A	$8,8.10^{11}$	$6,3.10^{11}$	$4,7.10^{11}$
$E_a(kcal.mol^{-1})$	30	30	30
a	0,15	0,25	0,25
b	1,6	1,5	1,5

TAB. B.1 – Données de Westbrook et Dryer [142]

Seth [92] considère une durée caractéristique de combustion (Eq. B.6) :

$$\tau_{comb} = \frac{[fuel]}{W} \longrightarrow [s] \quad (B.6)$$

L'hypothèse de *flame sheet* est fondée sur la comparaison de cette durée caractéristique avec la durée caractéristique issue du Tab. 1.16 pour la diffusion massique en phase gazeuse.

B.2 Deux modèles de flammes de diffusion idéales

Après avoir présenté les hypothèses qui en sont à la base, nous allons à présent examiner plus en détail la modélisation d'une flamme de diffusion, à travers deux modèles proposés dans la littérature, nommés " D^2 -law" et " S -curve". A cause d'un écart trop important avec une situation réelle, ces modèles ne sont pas utilisés dans ce travail de thèse. Néanmoins leur pertinence sur le plan qualitatif vis-à-vis des flammes de diffusion nous pousse à les reproduire ici.

La D^2 -law

Ce qu'on a appelé plus tard la " D^2 -law" a été formulée dans les années 1950 par Godsave [155], Spalding [156], Goldsmith et Penner [154], et Wise [157]. La D^2 -law est d'abord une somme d'hypothèses admises pour modéliser une flamme de diffusion (Tab. B.2).

La D^2 -law ne doit pas son nom à l'auteur C.K. Law, bien que ses travaux la concernent parfois directement [123, 91]. Tout en mentionnant les auteurs originaux, il se l'est réapproprié en détaillant chacune des hypothèses qui en sont à la base [2]. A partir de la D^2 -law, il a bâti la théorie *S-curve* [171, 160] qui détaille la Physique d'une flamme de diffusion sur le plan qualitatif. D'autres versions de la D^2 -law sont exposés dans la littérature : leurs auteurs l'améliorent, par exemple en incluant des diffusivités variables [123] ou des combustibles mélanges de plusieurs hydrocarbures [91].

1	Symétrie sphérique (gouttelette et environnement gazeux)
2	Gouttelette isolée dans un milieu considéré comme infini (pas de spray)
3	Processus isobare
4	Temps de diffusion en phase gazeuse négligeable par rapport au temps de réaction chimique (<i>flame-sheet approximation</i>)
5	Propriétés de transport et capacité thermique considérées comme constantes en phase gazeuse (Ceci est en lien avec l'hypothèse No.9 [2])
6	Phase gazeuse <i>quasi-statique</i> par rapport à la phase liquide. Grâce à cette hypothèse et à l'hypothèse (1), des équations différentielles de forme simple suffisent à décrire la phase gazeuse [2]
7	Température de la gouttelette liquide constante et uniforme (le plus souvent égale au point d'ébullition [2]), faisant de la D^2 -law un modèle dédié principalement à la phase gazeuse qui l'entourne [2]
8	Négligeance des effets Soret, Dufour, et de rayonnement thermique. Le caractère négligeable du transfert radiatif depuis le reste du spray en combustion pourrait être dépassé par le fort rayonnement émis par les cénosphères en combustion, dans le cas spécifique des fiouls lourds [7]
9	Nombre de Lewis constant et égal à 1 pour toutes les espèces en phase gazeuse
10	Poussée d'Archimède négligeable
12	Une seule espèce en phase liquide (Ceci, avec l'hypothèse (7) est la principale distance avec ce travail de thèse)
13	Vapeur de combustible à pression de saturation au-dessus de la surface de la gouttelette
14	Vitesse de consommation de combustible à la flamme égale à la vitesse de vaporisation dudit combustible (pas d'accumulation de combustible quel que soit le rayon [2])

TAB. B.2 – Les hypothèses rassemblées initialement dans la D^2 -law [1, 2]

Les effets Soret et Dufour mentionnés Tab. B.2 sont définis par l'influence réciproque qui existe, dans un mélange entre deux espèces gazeuses, entre le gradient thermique et le gradient de concentration. L'effet Dufour rend compte de l'influence du gradient de concentration sur le gradient thermique, et l'effet Soret de l'influence du gradient thermique sur le gradient de concentration.

L'approximation *flame-sheet* permet de considérer les régions hors de la flamme comme chimiquement inertes. Les équations de conservation de la masse et de l'énergie peuvent donc être écrites séparément dans ces régions [2]. La Fig. B.3 montre deux régions, interne et externe à la flamme de diffusion, considérée comme d'épaisseur négligeable et comme un puit et une source de masse selon les espèces chimiques concernées. Le débit de masse (toutes espèces confondues) est : $\dot{m} = 4\pi r_s^2 \rho_G U_s$ [2].

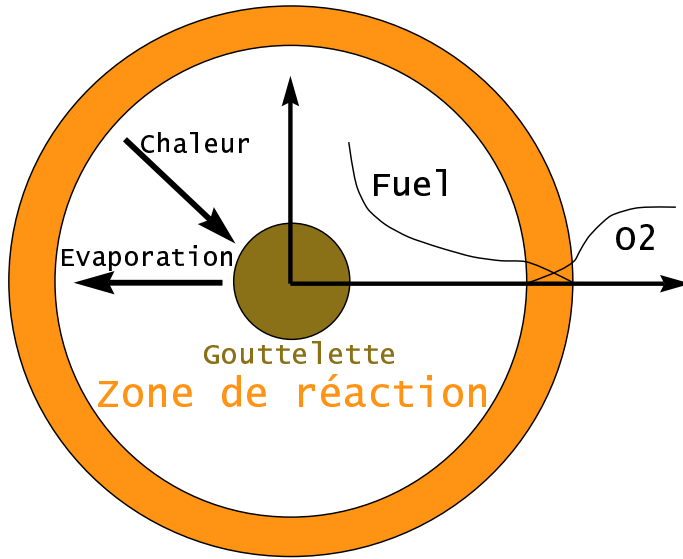


FIG. B.3 – Une flamme de diffusion autour d'une gouttelette de combustible liquide [1]

Région interne ($r_s \leq r \leq r_f$) [2]

$$\text{Diffusion du combustible:} \quad \dot{m}Y_{fuel} - 4\pi\rho_G D_G r^2 \frac{dY_{fuel}}{dr} = \dot{m} \quad (\text{B.7})$$

$$\text{Energie thermique:} \quad \dot{m}Cp_G (T(r) - T_s) - 4\pi\lambda_G r^2 \frac{dT}{dr} = -\dot{m}L_{fuel} \quad (\text{B.8})$$

Région externe ($r_f \leq r \leq r_\infty$) [2]

$$\text{Diffusion de l'air:} \quad \dot{m}Y_{Ox} - 4\pi\rho_G D_G r^2 \frac{dY_{Ox}}{dr} = -\dot{m}\sigma \quad (\text{B.9})$$

$$\text{Energie thermique:} \quad \dot{m}Cp_G (T(r) - T_s) - 4\pi\lambda_G r^2 \frac{dT}{dr} = -\dot{m} (L_{fuel} - Q) \quad (\text{B.10})$$

Conditions aux limites [2]

$$\begin{cases} r = r_s & : & Y_{fuel} = Y_s \text{ (hyp. saturation)} & T = T_s \text{ (hyp. ébullition)} \\ r = r_f & : & Y_{fuel} = Y_{Ox} = 0 & T = T_f \\ r \rightarrow \infty & : & T = T_G & Y_{Ox} = Y_{Ox,\infty} \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

L'Eq. B.10 est à rapprocher de l'expression (Eq. B.12) de la chaleur Q acquise par le gaz en traversant la flamme [2].

$$\left(4\pi\rho_G D_G r^2 \frac{dT}{dr} \right)_{r_f^-} - \left(4\pi\rho_G D_G r^2 \frac{dT}{dr} \right)_{r_f^+} = \dot{m}Q \quad (\text{B.12})$$

Les Eqs.B.7 à B.10 admettent des solutions [2]. Une variable importante, le rayon adimensionnel de flamme \tilde{r}_f (*flame front stand-off ratio*) fait son apparition (Eq. B.14).

$$\text{Vitesse d'évaporation} : \dot{m} = \ln \left(1 + \frac{Cp_G(T_G - T_s) + Q \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma}}{L} \right) \quad (\text{B.13})$$

$$\text{Flame front stand-off ratio} : \tilde{r}_f = \frac{r_f}{r_s} = \frac{\dot{m}}{\ln(1 + \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma})} \quad (\text{B.14})$$

$$\text{Flux thermique gouttelette} : Cp_G(T_f - T_s) = \frac{Cp_G(T_\infty - T_s) + \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma}(Q - L)}{1 + \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma}} \quad (\text{B.15})$$

$$\text{Chaleur latente "virtuelle"} : L = \frac{(1 - Y_{fuel,s}) \left(Cp_G(T_G - T_s) + Q \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma} \right)}{Y_{fuel,s} + \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma}} \quad (\text{B.16})$$

$$(\text{B.17})$$

Les équations reproduites ici sont générales; la chaleur latente L y représente la somme de la chaleur latente de vaporisation, plus de la chaleur du chauffage de la gouttelette liquide [2].

Dans l'Eq. B.13 on identifie le **nombre de Spalding**. Une expression de la température de flamme peut être obtenue par le bilan Eq. B.18, où la chaleur requise pour chauffer l'air, additionnée à celle requise pour vaporiser et chauffer le combustible depuis la gouttelette jusqu'à la flamme, est égale à celle dégagée par la réaction de combustion Q [2].

$$Q = L + Cp_G(T_f - T_s) + \frac{Cp_G(T_f - T_\infty)}{\frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma}} \quad (\text{B.18})$$

Des mesures expérimentales du rayon de la gouttelette et du rayon adimensionnel de flamme (\tilde{r}_f : *flame front stand-off ratio*) sont reproduites Fig. B.4. Law [2] rappelle que l'ordre de grandeur des solutions de la D^2 -law ne correspond pas à ces mesures, et que l'utilisation de la D^2 -law sans discernement dans des modèles de combustion en spray peut amener à des erreurs importantes dans la quantité de chaleur générée par la combustion.

La D^2 -law fait ainsi l'objet d'améliorations. Par exemple, C.K. Law [2] prend en compte l'accumulation des vapeurs de combustible entre la gouttelette et la flamme de diffusion. Le débit de combustible vaporisé à la surface de la gouttelette \dot{m} diffère du débit de combustible consommé dans la flamme de diffusion \dot{m}_c . Leur différence est l'accumulation de vapeurs de combustible [2] (Eq. B.19) :

$$\dot{m} - \dot{m}_c = \frac{d}{dt} \left(\int_{r_s}^{r_f} 4\pi r^2 \rho_G Y_f dr \right) \quad (\text{B.19})$$

L'hypothèse de phase gazeuse *quasi-statique* pourrait être mise en doute par ce nouveau phénomène d'accumulation en phase gazeuse. Cependant, C.K. Law [2] considère que la vitesse de l'accumulation est du même ordre de grandeur que la régression de la surface de la gouttelette, donc que sa lente évolution par rapport à la diffusion en phase gazeuse est également considérée comme négligeable.

Les solutions donnent lieu à des interprétations qualitatives [2], reproduites Fig. B.5. On voit différentes allures du rayon adimensionnel de flamme \tilde{r}_f (*flame front stand-off ratio*) au cours du temps selon la fraction d'oxygène dans l'air ambiant, pour la combustion d'une gouttelette

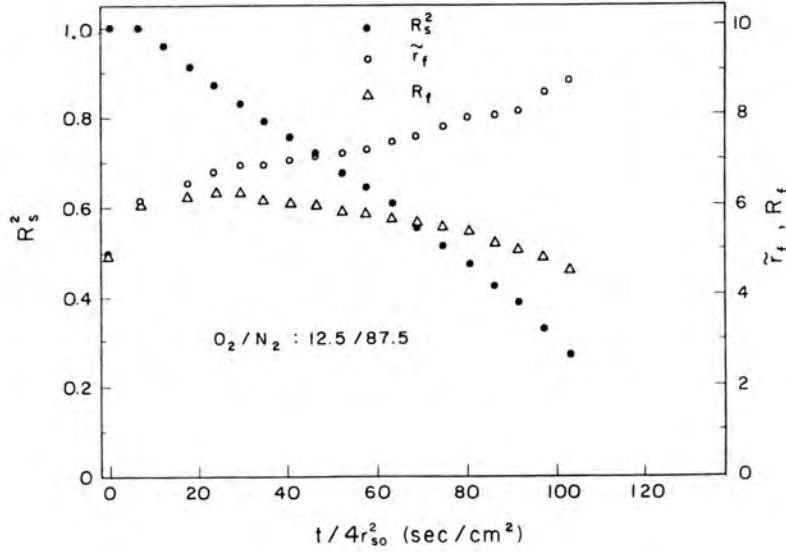


FIG. B.4 – Résultats expérimentaux : mesure du "flame front stand-off ratio" (\tilde{r}_f) pour une gouttelette d'octane brûlant à 0,15 bar, dans une atmosphère à 12,5% d'oxygène [2], citant Kumagai et al. [94]

d'heptane. On obtient une flamme qui s'éloigne vers l'infini pour un air pauvre en oxygène (il n'y a pas de critère d'extinction). Mais avec un air entièrement constitué d'oxygène, la flamme reste à une distance constante de la surface de la gouttelette. Ce résultat est considéré comme pertinent sur le plan qualitatif, car dans une atmosphère plus riche en oxygène, les flammes de diffusion sont plus petites, laissant moins de combustible s'accumuler entre elles et la gouttelette.

La "S-curve"

Le **nombre de Damköhler** D_a (Eq. B.20) est utilisé entre autres pour modéliser les flammes de diffusion, en particulier leurs états critiques d'ignition et d'extinction. Il peut être compris comme le ratio entre la durée caractéristique de la diffusion massique en phase gazeuse, sur la durée caractéristique de la réaction de combustion. C.K. Law [2] rappelle que $D = 0$ et $D \rightarrow \infty$ correspondent respectivement à un état où la réaction est impossible et où la réaction est tellement rapide qu'elle peut s'accomplir sur un espace très mince (cela correspond à l'approximation "flame-sheet").

$$D_a = \left(\frac{\nu_{fuel} W C p_G}{\lambda_G M_{air}} \right) \left(\frac{r_d P_G C p_G \overline{M}}{R^\circ P C I} \right)^2 \quad (\text{B.20})$$

Dryer [1] cite une version simplifiée du nombre de Damköhler (Eq. B.21). C'est la plus couramment rencontrée.

$$D_a = \frac{\frac{r_d^2}{D_G}}{\tau_{comb}} \quad (\text{B.21})$$

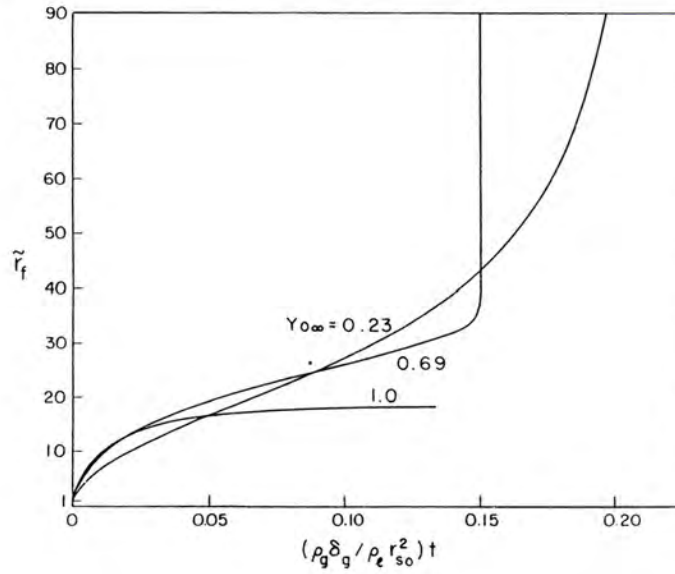


FIG. B.5 – Des solutions de la D^2 -law modifiée pour prendre en compte l'accumulation de vapeurs de combustible [2]

La S -curve constitue une théorie pertinente sur le plan qualitatif pour exposer la Physique d'une flamme de diffusion. Elle permet :

- de calculer des critères d'ignition et d'extinction des flammes de diffusion;
- de visualiser les différents *états* d'une flamme de diffusion;
- de lier cinétique chimique et transport en phase gazeuse.

La théorie de la S -curve consiste à résoudre l'équation de conservation de l'énergie. A la différence de la D^2 -law, on considère une cinétique de combustion variable, d'inexistante (simple évaporation) à infinie (*flame-sheet*) en passant par des cinétiques intermédiaires, ce qui est résumé dans l'expression *finite-rate kinetics*. On définit une température (\tilde{T}), un rayon (\tilde{r}) et un débit d'évaporation (\tilde{m}) adimensionnels (Eq. B.22). On définit également une température d'activation T_a .

$$\tilde{T} = \frac{Cp_G \times T}{Q} \quad \tilde{r} = \frac{r}{r_s} \quad \tilde{m} = \frac{\dot{m}}{4\pi\rho_G D_G r_s} \quad T_a = \frac{E_a}{R} \quad (\text{B.22})$$

Est aussi défini un opérateur de conservation sphérique Ω et la vitesse de combustion w (Eq. B.23). D_a est l'expression du nombre de Damköhler Eq. B.20.

$$\Omega() = \left\{ \frac{\tilde{m}}{\tilde{r}^2} \frac{d}{d\tilde{r}} - \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{d}{d\tilde{r}} \left(\tilde{r}^2 \frac{d}{d\tilde{r}} \right) \right\} () \quad (\text{B.23})$$

$$w = -D_a \left(\frac{Y_{O_x} Y_{fuel}}{\tilde{T}^2} \right) \exp \left(-\frac{\tilde{T}_a}{\tilde{T}} \right) \quad (\text{B.24})$$

En passant par la formulation de Shvab-Zeldovich permettant l'obtention de solutions explicites, et en substituant ces solutions dans l'expression de la vitesse de combustion Eq. B.24, le problème se ramène à la résolution numérique d'une seule équation de conservation de l'énergie (Eq. B.25).

$$\Omega(\tilde{T}) = -w(\tilde{T}, \tilde{r}) \quad (\text{B.25})$$

L'Eq. B.25 est plus générale que celles de la D^2 -law (Eqs. B.8, B.10), qu'elle permet de retrouver en traitant la cinétique chimique comme une "impulsion de Dirac" (au rayon de l'approximation *flame sheet*) [2]. La résolution par moyens numériques de cette Eq. B.25 consiste à tracer un ensemble de points ayant pour abscisse le nombre de Damköhler, et comme ordonnée un paramètre déterminant la combustion, par exemple le débit de combustible \tilde{m} . On obtient généralement une courbe en forme de "S" (Fig. B.6), d'où le nom de *S-curve*.

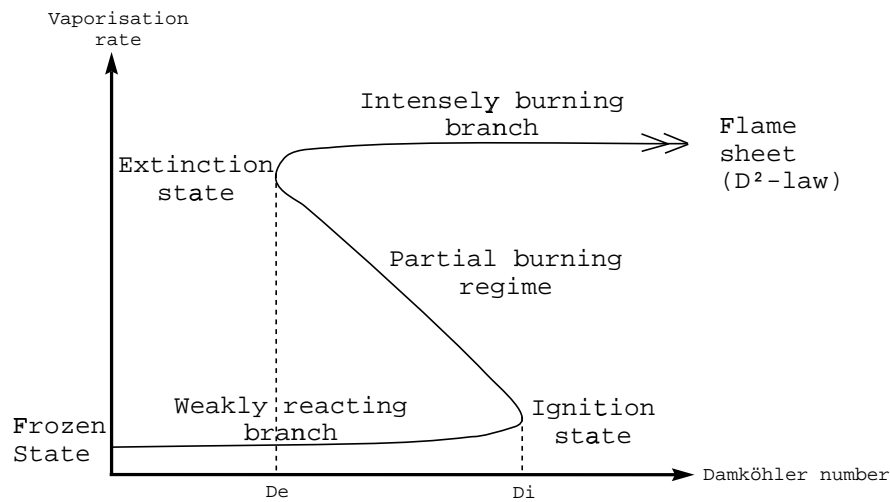


FIG. B.6 – La "S-curve" [2]

Cette courbe permet de visualiser les différents *états* d'une flamme. Le nombre de Damköhler étant le ratio :

$$D_a = \frac{\text{Temps caractéristique du transport d'espèces en phase gazeuse}}{\text{Temps nécessaire à la cinétique de combustion}} \quad (\text{B.26})$$

Pour $D_a \rightarrow 0$, il s'agit d'une simple évaporation de la gouttelette, sans combustion dans son environnement (*Frozen state*). En augmentant graduellement D_a , de faibles réactions de combustion deviennent possibles, permettant de faibles augmentations du débit de combustible \tilde{m} .

Lorsque ces réactions deviennent si rapides que la chaleur générée ne peut plus être transportée assez rapidement, augmentant la température, et donc la vitesse des réactions de combustion, celles-ci s'auto-amplifient de façon drastique : c'est l'ignition. Law analyse ce phénomène d'ignition comme étant la manifestation de la grande sensibilité des cinétiques de combustion vis-à-vis de la température [2].

Le rebroussement de la courbe à l'ignition signifie que la flamme se déplace vers un rayon plus

lointain. C'est état de la flamme de diffusion est appelé *Partial burning regime*. Après ce stade déjà postérieur à l'ignition, les états possible sont sur la branche supérieure (*Intensely burning branch*). Pour un nombre de Damköhler augmentant jusqu'à des valeurs très grandes, on parvient à l'approximation de *flame-sheet*. De façon similaire, si, partant d'une flamme de diffusion *flame-sheet*, on décroît le nombre de Damköhler jusqu'à une valeur critique, les espèces chimiques sont transportées trop rapidement, ne restant pas assez longtemps en présence les unes des autres pour accomplir des réactions de combustion capables de s'auto-entretenir : c'est l'extinction.

Law [160] a tiré de cette théorie des critères d'ignition et d'extinction pour les flammes de diffusion, fondés sur les valeurs D_i et D_e du nombre de Damköhler à l'ignition et l'extinction. Nous ne citerons que les principales formules du critère d'ignition (Eq. B.27) et d'extinction (Eq. B.28).

$$D_i = \frac{D_G Y_{Ox,\infty} \left(\ln \left(\frac{Cp_G(T_G - T_s) + L}{QL} \right) \right)^2}{\left(\frac{\tilde{T}_G}{\tilde{T}_a} \right)^2} \exp \left(- \frac{\tilde{T}_a}{\tilde{T}_\infty} \right) \quad (\text{B.27})$$

$$D_e = \frac{4D_G \left(\frac{\tilde{T}_f}{\tilde{T}_a} \right)^3 \left(\ln \left(\frac{Cp_G(T_G - T_s) + L}{Q} + \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma} \right) \right)^2}{\tilde{T}_f^2 \left(\ln \left(1 + \frac{Y_{Ox,\infty}}{\sigma} \right) \right)^4} \exp \left(- \frac{\tilde{T}_a}{\tilde{T}_f} \right) \quad (\text{B.28})$$

Ces critères d'ignition et d'extinction font l'objet d'une analyse spécifique [160].

Annexe C

Calcul du taux de nucléation homogène

Après avoir étudié les conditions de stabilité d'une sphère de vapeur dans l'eau en état liquide métastable au §.1.3.2, nous allons calculer leur taux de formation dans un volume d'eau liquide. Une fraction de ces molécules d'eau ont une énergie plus élevée que la moyenne. Ce sont ces molécules qui initient la vaporisation en constituant un *noyau* de vapeur (Fig. C.1).

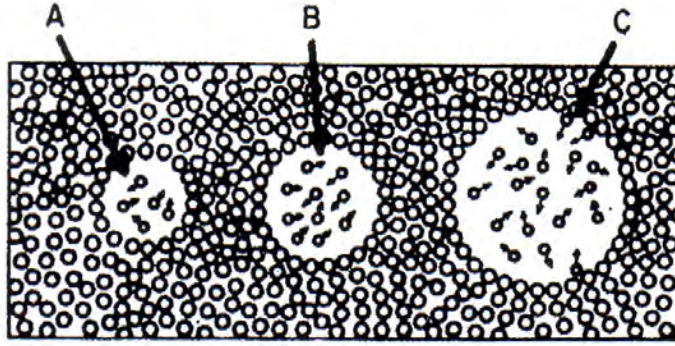


FIG. C.1 – La nucléation homogène : sphères de vapeur à différents stades de développement successifs (A, B et C). "C" représente un noyau de taille critique [101].

Puisque leur probabilité de se trouver au même endroit au même instant est négligeable, la nucléation se produit au gré des collisions [95], et la probabilité d'une collision est négligeable avant le déclenchement de la vaporisation [100]. Avant le déclenchement de la vaporisation, le nombre de molécules dans les sphères de vapeur est inférieur au nombre critique et la relation Eq. C.1 est vérifiée. Cette relation stipule que le nombre n_0 de noyaux, contenant de 2 jusqu'au nombre critique x^* de molécules de vapeur, reste très inférieur au nombre de molécules à l'état liquide de la phase concernée.

$$\sum_{x=2}^{x^*} x n_0(x) \ll \text{nombre d'atomes dans la phase liquide} \quad (\text{C.1})$$

De plus, les noyaux de taille inférieure à la taille critique ne sont pas viables (cf. §.1.3.2). Sous ces conditions, les auteurs [58, 95, 100, 101] s'accordent à considérer un taux de nucléation J (Eq. C.2). Il exprime la formation (densité volumique) de sphères de vapeur d'une énergie de formation

donnée (ΔE).

Le taux de nucléation J est une grandeur intensive. k est la constante de Boltzmann, T est la température, k_f et ΔE sont explicités ci-après. N_0 est la densité volumique de molécules; en effet la nucléation se produit dans un volume de liquide (nucléation homogène). N_0 exprime une densité surfacique de molécules dans le cas de la nucléation hétérogène (se produisant sur une surface) que nous exposerons ultérieurement.

$$J = \tau k_f N_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (C.2)$$

Le paramètre τ s'écrit de la façon suivante [101] (Eq. C.3). τ représente le détail des processus par lesquels les noyaux de taille critique se forment. P_0 est la pression dans la phase liquide, hors des sphères de vapeur. Si $\tau = 1$, alors tous les *nuclei* de taille supérieure à la taille critique croissent et aucun d'entre eux ne décroît [58].

$$\tau = \left(\frac{kT}{\sigma^3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(P - P_0)^2}{8\pi P} \quad (C.3)$$

k_f exprime la vitesse de formation (Eqs. C.4, C.5) des noyaux de taille critique [58, 100, 101] contenant n^* molécules. k_f^* est calculée selon l'hypothèse que pour un noyau (de taille critique) la réaction de formation est aussi rapide que la réaction inverse [101].

Dans toute la suite, nous nommerons *noyaux* (exposant *) les *sphères de vapeur* de taille critique avec n^* molécules.

$$E(n^* - 1) + E(1) \leftrightarrow E(n^*) \xrightarrow{k_f} E(n^* + 1) \quad (C.4)$$

$$k_f^* = \frac{P}{\sqrt{2\pi kT}} \sum_i \frac{S_i X_i}{m_i} \quad (C.5)$$

Enfin, l'énergie de formation d'un noyau est estimée par l'Eq. C.6 [100, 101].

$$\Delta E^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P^* - P_0)^2} \quad (C.6)$$

Où p^* est la pression dans le noyau (Eq. C.7). C'est une pression très élevée à cause de la tension superficielle s'exerçant sur une sphère de vapeur de rayon très petit (cf. Fig. C.2, Eq. 1.35, Eq. C.7) [58]

$$P^* = P_{sat}(T_0) \exp \frac{v_{sat} [P_0 - P_{sat}(T_0)]}{RT_0} \quad (C.7)$$

Après simplifications, on parvient à l'Eq. C.8 [95, 100]. Le taux de nucléation est compris comme le nombre de chocs produits par les molécules de vapeur à la surface des noyaux de vapeur de taille critique [100].

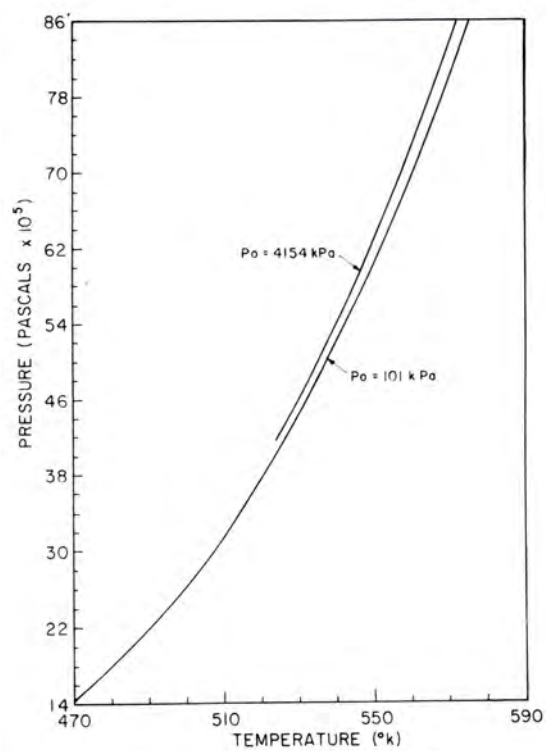


FIG. C.2 – Résolution numérique de l'Eq. C.7, donnant la pression élevée régnant dans une sphère de vapeur de taille critique lors de la nucléation homogène [58].

$$J = N_0 \left(\frac{2\sigma}{\pi m B} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(P^* - P_0)^2} \right) \quad (C.8)$$

Le paramètre B vaut 1 pour un déséquilibre mécanique prédominant (cavitation, etc.) et approximativement $\frac{2}{3}$ dans les situations les plus courantes [100].

L'allure du taux de nucléation J en fonction de la température T (Fig. C.3) montre que J varie fortement sur un intervalle d'amplitude faible de T . C'est pourquoi la température de nucléation est définie comme *la température moyenne de l'intervalle dans lequel le taux de nucléation passe d'une valeur négligeable à une valeur beaucoup plus importante* [58].

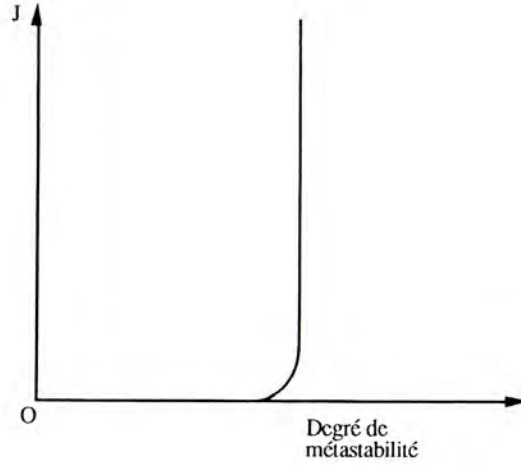


FIG. C.3 – Evolution du taux de nucléation J en fonction du degré de métastabilité $T - T_{BP}$ [100] permettant de définir la température de nucléation.

Pour la nucléation homogène, Skripov [172] estime le taux de nucléation J comme s'étalant entre 1 et $10^{30} \text{ nuclei.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Lienhard et Karimi [173] estiment le maximum dans un liquide pur à $10^{28} \text{ nuclei.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Avedisian [101], pour l'eau, le n-heptane et le n-hexadécane, prend une valeur maximum entre 10^{31} et $10^{33} \text{ nuclei.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Des essais ont été pratiqués [100] avec $J = 10^4 \text{ nuclei.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. On parvient donc, avec la réciproque de l'Eq. C.8, à obtenir la température de nucléation théorique en prenant une valeur de J très élevée. Cette température (Eq. C.9 [58]) est celle de l'Eq. C.8, avec une valeur de J élevée (une erreur importante sur J a une influence négligeable sur le calcul de la température de nucléation [100]).

On appelle cette température-limite *limite cinétique* (Eq. C.9 [58]).

$$T \simeq \frac{16\pi\sigma^3}{3(P^* - P_0)^2} \left[k \ln \left(\frac{N_0 \tau k_f}{J} \right) \right]^{-1} \quad (C.9)$$

Une étude de Porteus et Blander (1975) sur la nucléation homogène compare la température de nucléation théorique pour $J = 10^6 \text{ nuclei.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ avec celle observée expérimentalement dans des substances pures (Tab. C.1). On peut également se préoccuper de la nucléation survenant dans une fraction de fioul liquide au point d'ébullition (*boiling point*) plus bas (Tab. C.1). En effet certains auteurs [76, 106] signalent que, dans une gouttelette d'émulsion, la nucléation d'une

fraction de fioul léger peut déclencher la nucléation d'eau liquide métastable à son contact et donc, raccourcir le délai de micro explosion prédit par la seule nucléation de l'eau.

Substance	Température théorique de nucléation (Eq. C.8 pour $J = 10^6 \text{ nuclei.cm}^{-3}.s^{-1}$) (K)	Température de nucléation exp. (K)
Ethane	269,7	269,2
Propane	328,5	326,2
2-méthylpropane	360,8	361
n-butane	378,3	376,9
Propène	323,5	325,6
2-Méthylpropène	372,4	370
1-butène	373,4	371
Propyne	361,4	356,8

TAB. C.1 – *Résultats de Porteus et Blander (1975) [100]*

Annexe D

Tableaux récapitulatifs

Le Tab. D.1 reprend les hypothèses énoncées §.1.3.1 sur l'évaporation d'une gouttelette d'émulsion.

Hypothèses [13, 33, 75]		Contenu	Remarques
<i>Frozen limit</i>		Aucune circulation interne dans la gouttelette d'émulsion	Possibilité de micro explosion
<i>Frozen limit</i>	<i>Accumulation</i>	Formation d'une coquille de fioul pur	Surtout adaptée aux émulsion du fioul dans l'eau
	<i>Steady depletion</i>	Pression de vapeur d'un des 2 composants à sa valeur d'équilibre, l'eau s'évapore quand la surface a régressé jusqu'au rayon où elle se situe	adoptée dans ce travail de thèse
<i>Distillation limit</i>		Intense circulation interne garantissant un apport d'eau illimité à la surface, dans la limite de la fraction initiale disponible	Micro explosion impossible

TAB. D.1 – Les différentes hypothèses pour l'évaporation à la surface d'une gouttelette d'émulsion [33]

L'eau est en liquide état métastable lorsqu'elle reste liquide au-delà de sa température d'ébullition (*boiling point*) de 373,15 K à pression atmosphérique. Cet état est rompu par la formation et la croissance de *noyaux* (\Leftrightarrow taille critique) de vapeur. Cette nucléation peut ainsi rompre l'état liquide métastable à une température comprise entre le point d'ébullition (*boiling point*) et la limite spinodale, limite stricte au-delà de laquelle cet état ne peut exister. Il ne peut y avoir d'état liquide métastable au-delà du point critique, car la limite spinodale et le point d'ébullition s'y rejoignent.

L'importante expansion volumique qui s'ensuit (de 10^{-3} à $1,7 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$) est particulièrement rapide (10^{-5} s . selon Dooher et al. [9]) et disloque le fioul encore liquide (son point d'ébullition étant de $\simeq 200 \text{ K}$ supérieur à celui de l'eau) présent dans la gouttelette d'émulsion.

Les connaissances acquises dans l'état de l'art bibliographique du Chap. 1 sur le déclenchement de la micro explosion et la durée de la micro explosion sont récapitulées respectivement par les Tabs. D.2 et D.3.

Nucléation homogène $J \rightarrow \text{nuclei.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$	S'exprime à travers une température-limite (Eqs. C.9, 1.37) qui n'est pas fonction du temps $T_{\text{cinétique}} \simeq T_{\text{spinodale}}$	
	<i>Chance failure</i> du point de vue de la distribution statistique de Weibull (n'est pas fonction du temps, cf.§.1.3.2)	
Nucléation hétérogène $J \rightarrow \text{nuclei.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	à l'interface eau/fioul	Théorie validée expérimentalement (Fig. 1.40) fondamentalement similaire à celle de la nucléation homogène
		Amas de vapeur sphérique du côté du fioul à cause du surfactant (position 4 Fig. 1.38)
	à la surface d'un solide	$T_{bp} \leq T_{\text{limite}} \leq T_{\text{spinodale}}$ (Eq. 1.49)
Autres hypothèses	Influence des gaz dissous	
	Poches de vapeur d'une fraction d'hydrocarbure plus volatil (=au <i>boiling point</i> plus bas) déclenchant la nucléation de l'eau	
	Rôle du surfactant (=site de nucléation hétérogène?)	
	Contact de l'eau métastable avec la phase gazeuse du fait de l'évaporation	
	La tige des expériences "à la gouttelette suspendue"	
	Gouttelettes d'eau de taille très petite atteignant la limite cinétique plus rapidement, déclenchant la nucléation dans une gouttelette voisine plus grande en état métastable (Fig. 1.18)	
	Nucléation hétérogène à la surface d'une cénosphère en formation dans le fioul liquide, ou d'impuretés solides ayant passé la filtration	

TAB. D.2 – *Le déclenchement de la micro explosion*

Référence	Ordre de grandeur - Durée caractéristique de la micro explosion	circonstances
Dryer [35]	$\leq 2.10^{-4} s.$	émulsion à 30% d'eau, observation d'une désintégration soudaine et totale
Dryer [35]	$10^{-2} s$	émulsion à 5% d'eau, observation de plusieurs désintégrations successives
Dooher et al. cités par Gollahalli [9]	$10^{-5} s$	émulsion

TAB. D.3 – *Durée caractéristique de la micro explosion*

Annexe E

Les moyens de mesures des particules : granulométrie

Il est possible de mesurer la granulométrie des résidus carbonés solides (particules) émis par la combustion du fioul lourd, par prélèvement d'un échantillon de gaz d'échappement sur une chaudière. Comme la taille des particules (cénosphères) produites est liée à la taille des gouttelettes dans lesquelles elles se sont formées, la distribution de taille des particules pourrait nous fournir un indice de micro explosion. Dans cette section nous allons détailler le principe des différents appareils de mesure disponibles.

La mesure de granulométrie effectuée ne permet pas de discriminer strictement suies et céno-sphères. Les suies s'agrègent en particules de l'ordre du micromètre, les céno-sphères peuvent avoir une taille également de l'ordre du micromètre, jusqu'à 20 micromètres. Car les céno-sphères sont approximativement de la taille des gouttelettes qui les ont formées. Dans cette étude, il semble donc préférable de mesurer le diamètre des céno-sphères, d'une taille à partir du micromètre, pour mesurer l'influence des émulsions par rapport au fioul pur, par la micro explosion.

Quelle que soit la méthode utilisée, un échantillon de gaz est d'abord capté par un dispositif adapté (canne de prélèvement ou buse isocinétique), débarrassé de sa vapeur d'eau, et mené à travers un diluteur (dilution d'un facteur $\simeq 10$ généralement). L'échantillon de gaz sec, doté de ses particules solides en suspension est alors amené à l'appareil de mesure proprement dit. A ce stade, les techniques de mesure disponibles pour les granulomètres sont les suivantes :

- la mesure en cascade, où l'échantillon passe à travers une série de filtres de plus en plus fins
- les systèmes optiques à diffraction, ajustant la mesure à une forme de distribution donnée
- les systèmes optiques opérant un comptage des différentes tailles (*Laser light scattering*)
- la ségrégation électrique de la taille suivie d'un comptage (*Differential Mobility Analysis*)

Le Tab. E.1 détaille les intervalles de diamètre de particules mesurables citées pour chacune de ces techniques.

Les systèmes de mesure en cascade

A l'origine, ce type de système de mesure a été mis au point pour les inhalateurs médicaux, mais il a aussi servi à analyser les particules présentes à l'échappement de moteurs diesel. L'exemple le

Technique de mesure	Intervalle de diamètre	
Mesure en cascade	$[0.5 - 10]\mu m$	
Diffraction laser	$[2 - 800]\mu m$	
Comptage laser (<i>Laser light scattering</i>)	$[0.25 - 32]\mu m$	
Mobilité électrique (<i>Differential Mobility Analysis</i>)	$[10 - 500]nm$	

TAB. E.1 – Taille des particules et mesure

plus courant est représenté par l'impacteur en cascade **Marple-Miller** (Fig.E.1). Les flux d'air passant dans ce dispositif, impactant successivement plusieurs filtres de plus en plus fins, s'étalent approximativement entre 5 et 100 L/min. Les résidus restent collectés dans des coupelles en aval de chacun de ces filtres, pour une analyse microscopique voire chimique de ces résidus. En pesant le contenu de chacune des coupelles en relation avec la taille du filtre concerné, on reconstruit la granulométrie présente dans l'échantillon d'air.

Les granulomètres en cascade du type Marple-Miller ou Andersen ont un principe de mesure qui repose exclusivement sur la taille, et la chute libre des particules; ce sont donc les plus simples.

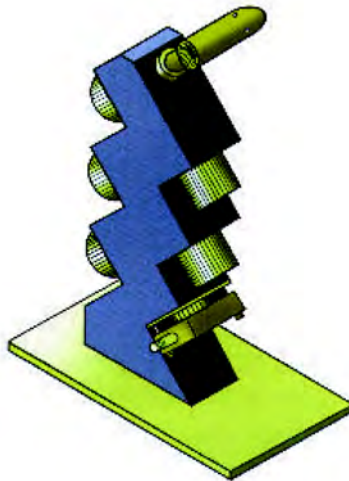


FIG. E.1 – Un granulomètre Marple-Miller

Un autre type d'impacteur en cascade est l'impacteur **Andersen** (Fig. E.2). Ce type d'impacteur imite la structure du poumon humain, constitué d'embranchements de plus en plus fin retenant des particules de plus en plus fines. Le débit typique de ces impacteurs Andersen est entre 60 et 90 L/min. Ce type d'impacteurs est destiné aux contrôleurs des autorités de santé publique, qui peuvent collecter et peser les résidus de différentes tailles, avant de déterminer pour chaque taille la dangerosité des particules sur le plan chimique ou radiologique.

Le troisième type d'impacteur en cascade regroupe les dispositifs dotés de coupelles de collection rotatives (Fig. E.3). Ces appareils sont l'ELPI (Electrical Low-Pressure Impactor), ou dans sa version non électrique le MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor). Ce type de mesure repose sur les propriétés aérodynamiques et inertielles de chaque particule. En effet, le flux d'air chargé de particules est confronté à de brusques changements de direction. Les particules de plus forte inertie dévient des lignes de courant et viennent impacter le plateau. Les particules dont l'inertie est plus faible suivent les lignes de courant, et ne sont pas stoppées.

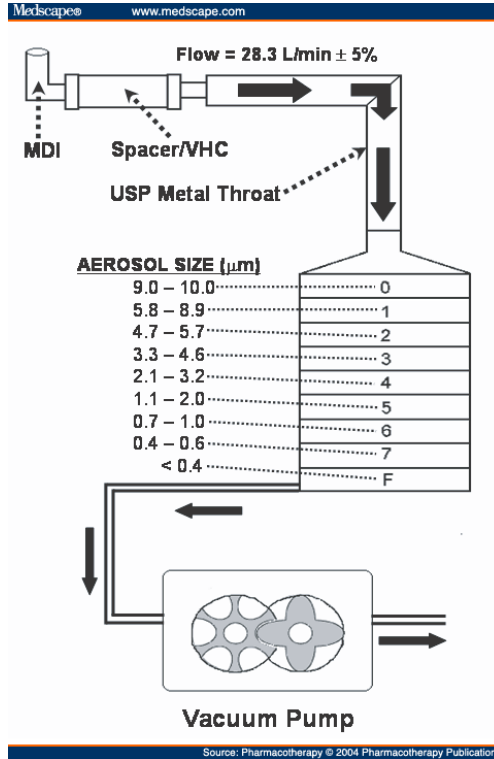


FIG. E.2 – *Un granulomètre Andersen*

Il est possible de faire tourner les plateaux collecteurs pour les débarasser de leur contenu et démarrer une nouvelle mesure.

A chaque étage, les orifices de passage (rayon R) sont de plus en plus petits et les vitesses (V) de plus en plus grandes, de telle sorte que la sélection des particules se fait suivant leur nombre de Stokes S_{tk} , fonction de leur temps de relaxation τ_P , ce temps étant fonction du diamètre de la particule élevé au carré (Eq. E.1) :

$$S_{tk} = \frac{V \times \tau_P}{R} \quad (\text{E.1})$$

Pour collecter des particules de plus en plus petites (temps de relaxation de plus en plus faibles), on dispose plusieurs étages en série avec des orifices de passage de plus en plus petits et des vitesses de plus en plus grandes. Lecompte [152] rappelle qu'il est ainsi nécessaire d'augmenter V ou de diminuer R dans le nombre de Stokes Eq.E.1. Le pied de la rampe, de généralement une dizaine d'étages, est maintenu à basse pression, ce qui permet d'augmenter la vitesse des particules pour conférer de l'inertie même aux plus fines d'entre elles, ce qui permettra de les impacter aux plateaux.

Dans le cas du MOUDI, la distribution est reconstruite en pesant les particules collectées à chaque étage. Dans le cas de l'ELPI électrique (Fig. E.4 avec une autre formulation du nombre de Stokes), chaque particule se voit attribuer une charge électrique par un chargeur CORONA, c'est ensuite la transmission par contact avec une coupelle rotative qui va provoquer un courant électrique, mesuré à chaque étage pour reconstruire la distribution de taille.

Au contraire des autres instruments de mesure en cascade, l'ELPI permet des mesures rapides

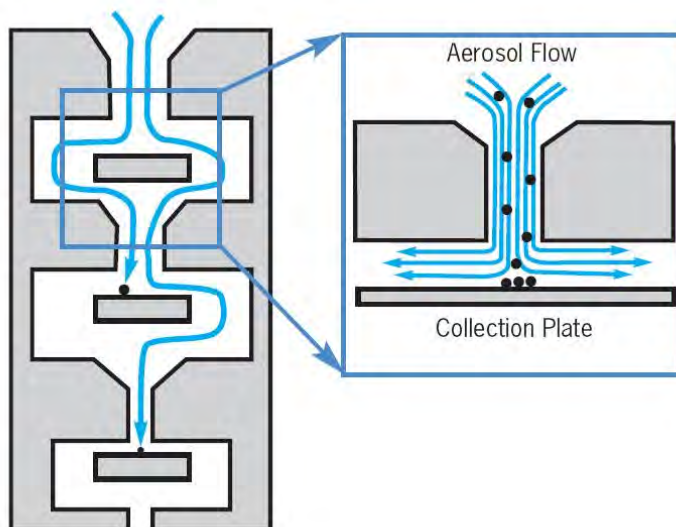


FIG. E.3 – Une coupelle rotative, élément d'un impacteur en cascade

et répétitives (pour suivre une évolution) à intervalles de quelques minutes.

Les granulomètres compteurs à réflexion coudée (Laser light scattering)

La technique du *Laser light scattering* est présentée Fig. E.5. Un échantillon d'air à un débit fixé (1,2 L/min dans le cas de notre GRIMM E-107) est traversé par un faisceau laser, dont le signal atténué est récupéré par un miroir à $\simeq 90^\circ$ de la source, et renvoyé sur une diode reliée à une analyse du signal propre à discriminer les différentes tailles. En effet, l'intensité de ce faisceau lumineux perpendiculaire au faisceau incident est fonction du diamètre des particules.

Ce type de granulomètre n'effectue donc qu'un *comptage* du nombre de particules d'une certaine taille, en leur attribuant une masse, d'après une densité arbitraire. Cette densité peut être corrigée avec une mesure réelle du poids des particules collectées sur le filtre en aval.

Les granulomètres à mobilité électrique (DMA : Differential Mobility Analysis)

Ces granulomètres à mobilité électrique utilisent le fait que la force exercée par un champ électrique suffisamment intense sur une particule chargée peut devenir prépondérante par rapport aux autres forces. De plus, dans ce granulomètre les particules vont être discriminées suivant leur mobilité électrique, grandeur qu'on sait directement liée à leur diamètre.

Le principe des granulomètres DMA est exposé sur la Fig. E.6. On voit des particules, qui ont été au préalable chargées électriquement, descendre le long du tube et certaines d'entre elles passer à travers une fente de sortie. Au cours de leur descente les particules voient leur trajectoire séparées suivant leur mobilité électrique. Celles qui passent à travers l'étroite sortie du DMA ont un diamètre proche les unes des autres. Suivant le champ électrique appliqué, on peut ainsi discriminer les particules. Pour chaque diamètre, un compteur de particules à condensation situé en aval de la sortie du DMA permet de reconstruire la granulométrie de l'échantillon.

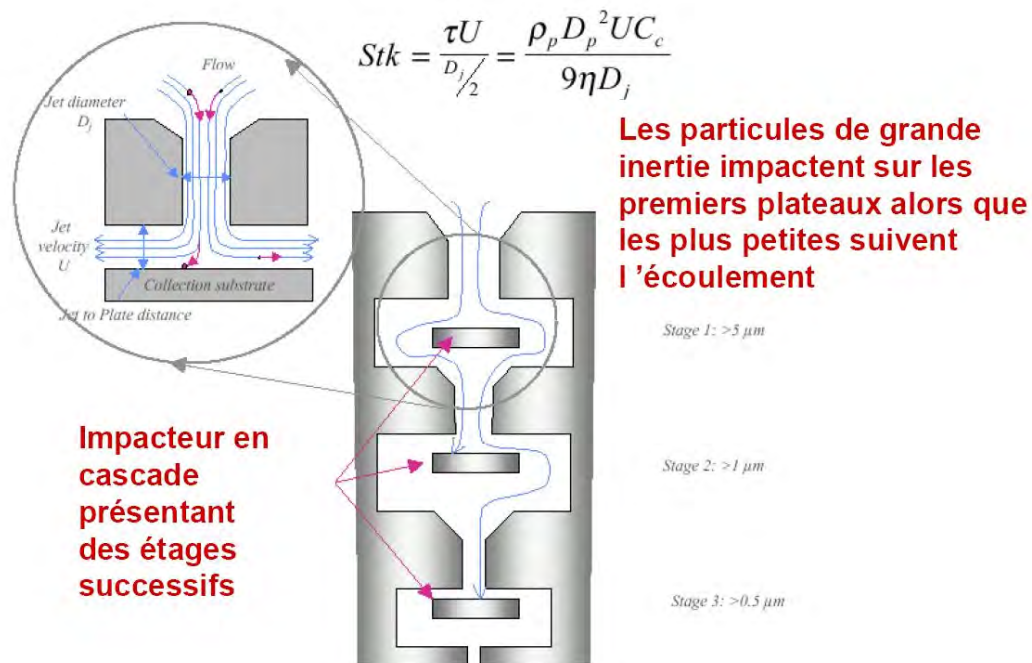


FIG. E.4 – Le granulomètre ELPI (Electrical Low-Pressure Impactor)

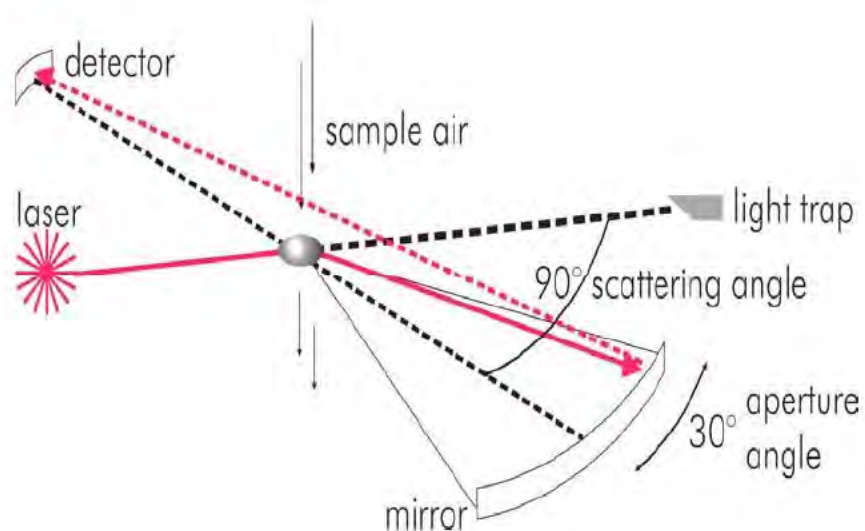


FIG. E.5 – Principe du "Laser Light Scattering"

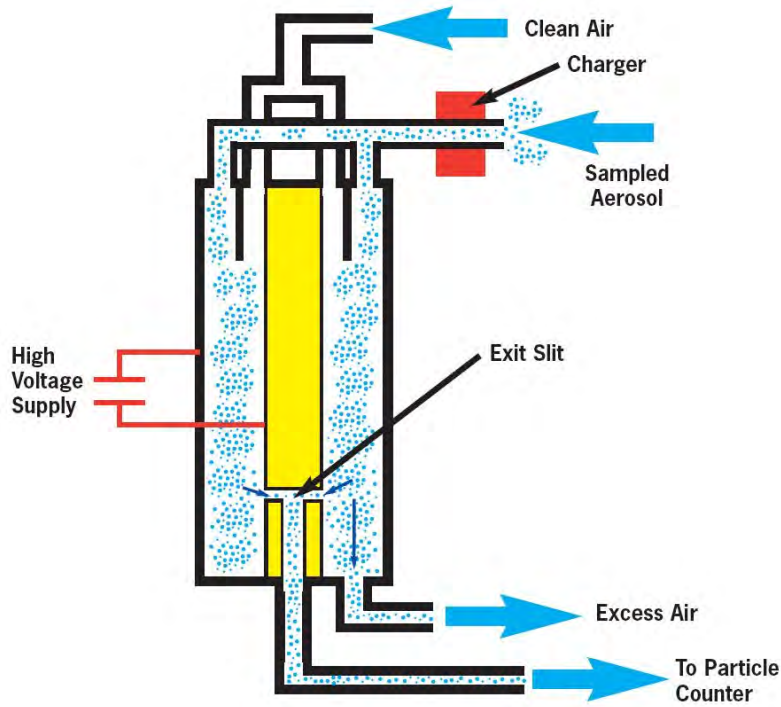


FIG. E.6 – La technique DMA (*Differential Mobility Analysis*)

Les granulomètres laser à diffraction

Ce type de granulomètre utilise la diffractométrie laser pour mesurer la distribution de diamètre des particules. Ce mode de mesure est surtout utilisé pour les gouttelettes liquides dans les sprays. Le principal inconvénient est que l'on ajuste la mesure à une distribution de taille (*log-normale* par exemple) supposée au départ.

La Fig. E.7 expose le principe de la diffractométrie. Dans la région au centre, entre la lentille et son plan objet (vertical, en pointillés) les objets sphériques vont diffuser la lumière laser selon différents angles, en fonction de leur taille. La lentille de Fourier va rassembler les rayons lui provenant d'un certain angle en un même point du capteur CCD, ce qui va permettre de comparer leur intensité.

Le traitement du signal qui découle de cette mesure de la diffraction est notamment basé sur la théorie de Mie, et est trop complexe pour être présenté ici en détail; néanmoins, l'Eq. E.2 (intégrale de Fredholm du premier ordre) en présente les bases : θ est l'angle de diffraction montré Fig. E.7, $I(\theta)$ est l'intensité reçue selon l'angle de diffraction par le capteur CCD, et $f(r)$ est la distribution des rayons des particules sphériques (ou gouttelettes).

$$I(\theta) \simeq \int_{r_{min}}^{r_{max}} \left[\frac{2J_1(\alpha(r) \times \theta)}{\alpha(r) \times \theta} \right]^2 f(r) \times r^4 dr \quad (\text{E.2})$$

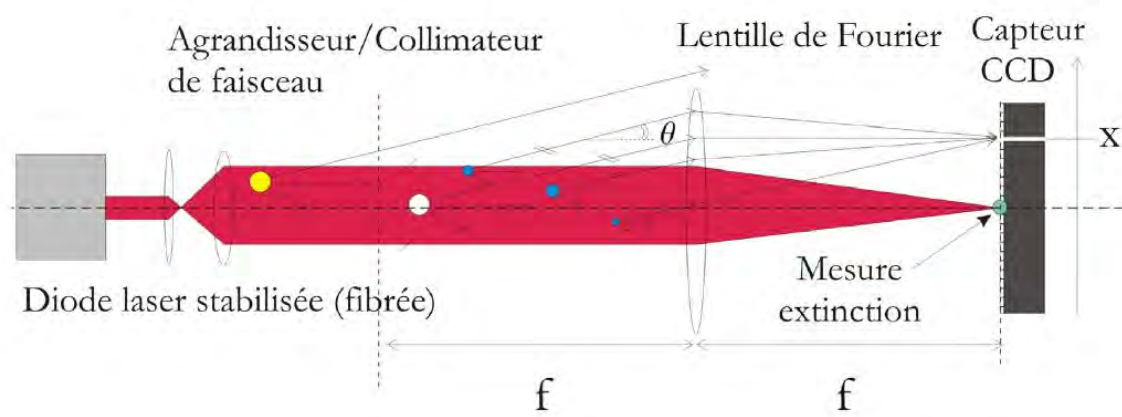


FIG. E.7 – *Principe de la diffractométrie laser*

Annexe F

Le phénomène de "disruptive burning"

Certains fiouls ont une composition hétéroclite, avec des hydrocarbures lourds mélangés à d'autres plus volatils. On observe alors un phénomène de *disruptive burning* (cf. FIG.F.1) comparable à la micro explosion des émulsions.

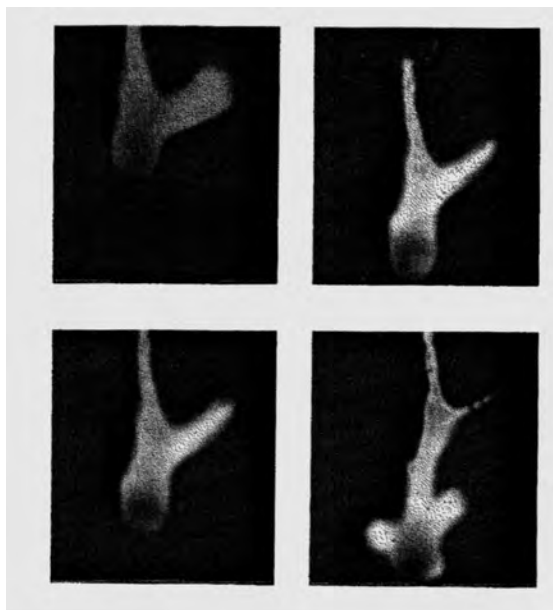


FIG. F.1 – Une gouttelette de fioul EPRI 4013 (partie sombre et circulaire au bas des images) en chute libre présente un "disruptive burning". 0,8 ms. entre chaque image, chronologiquement de haut en bas, et de gauche à droite

Le phénomène de *disruptive burning* est causé par la vaporisation de fractions de fioul au point d'ébullition (*boiling point*) plus bas, contenues dans le fioul lourd. Ces fractions légères sont dans un premier temps évaporées sur le pourtour de la gouttelette, puis celles qui sont restées au centre sont chauffées par le fioul lourd environnant au-delà de leur point d'ébullition : elles entrent en état liquide métastable. Quand il est rompu, on assiste alors à un phénomène comparable à la micro explosion, dénommé *disruptive burning*.

Parce qu'il est dû aux fractions légères contenues dans le fioul, ce phénomène dépend de sa composition (Tab.F.1). Ceci le rend plus difficile à maîtriser que la micro explosion des émulsions.

sions, dont on maîtrise la composition et l'agencement géométrique. En particulier, Wang et al. [76] signalent que dans un spray, les gouttelettes subissent entre elles des collisions puis des séparations, et que pour un fioul injecté de composition donnée, certaines des gouttelettes prises individuellement seront donc de composition différente.

Composant au boiling point le plus bas	Pourcentage volumique de n-heptadécane									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
<i>n</i> -hexane	-	F	D	V	V	V	V	F	F	-
<i>n</i> -heptane	-	F	V	V	V	D	D	F	-	-
<i>n</i> -octane	-	F	V	V	V	F	-	-	-	-
<i>n</i> -nonane	-	F	V	F	-	-	-	-	-	-
<i>n</i> -décane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TAB. F.1 – *Influence de la composition du mélange de fiouls sur le déclenchement et l'intensité du phénomène de disruptive burning en Drop Tower [14]* "-" : inexistant - "D" : disruptive burning - "V" : violent disruptive burning, "F" : faible disruptive burning

En résumé, ce phénomène produit des effets comparables à la micro explosion des émulsions, mais il est très difficile à maîtriser de façon sûre et reproductible. Dans toute cette étude, la *micro explosion* désigne la micro explosion d'une émulsion de l'eau dans le fioul.

Annexe G

Communications et publications

Publications dans des revues internationales à comité de lecture :

- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "A validated prediction of micro-explosion delay of emulsified fuel droplets in the case of homogeneous nucleation", International Journal of Thermal Science (IJTS) (accepté avec révisions le 08/10/2007) - facteur d'impact = 0,991 d'après Thomson Scientific (2006).
- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "Numerical comparison of spray combustion between raw Fuel and water-in-oil emulsified Fuel", Applied Thermal Engineering - soumise le 12/12/07 - facteur d'impact = 0,814 d'après Thomson Scientific (2006).

Communications dans des congrès :

- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "Numerical study of micro-explosion delay of water-in-oil emulsion droplet", 18th Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS) 2005 Trondheim (Norvège), pp.237-242.
- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "Numerical study of total combustion time of water-in-oil emulsion droplets", CERE Sousse (Tunisia), 2005 (CD-ROM).
- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "Simulation numérique de la combustion d'une gouttelette d'émulsion de l'eau dans l'huile", congrès Société Française de Thermique (SFT), Reims (France) 2005, pp.349-354.
- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "A criterion for prediction of micro-explosion delay of water-in-fuel emulsion droplet", Fourth Mediterranean Combustion Symposium (MCS4), 6-10 octobre 2005, Lisbonne, Portugal, p. 10-16.
- SFT07 - D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "Simulation numérique comparée de la combustion d'un spray de fioul lourd pur et en émulsion", congrès Société Française de Thermique (SFT), Les Embiez (France), 29 Mai - 1er Juin 2007 (CD-ROM).
- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "A comparison between spray combustion simulations of raw and water-in-oil emulsified fuel", Fifth Mediterranean Combustion Symposium (MCS-5), Monastir, Tunisia, 9-13 September 2007 (CD-ROM).
- D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, "Comparaison expérimentale des émissions de particules issues de flammes de fioul lourd pur et en émulsion", congrès Société Française de Thermique (SFT), Toulouse (France), 3-6 Juin 2008 (CD-ROM).
- congrès COFRET' 2008 - communication avec le contenu du Chap.4.

- congrès "1ère Conférence Internationale sur la Conversion et la Maîtrise de l'énergie", 11-13 avril 2008, Monastir (Tunisie) - communication avec le contenu du Chap.4.

Annexe H

Micro explosion : calcul des vitesses et diamètres initiaux des gouttelettes-filles

Nous allons présenter ici une méthode théorique pour estimer l'effet mécanique de la micro explosion, en particulier le diamètre et la vitesse initiale des "gouttelettes filles" issues de la micro explosion d'une gouttelette d'émulsion.

Tout d'abord, on considère l'enthalpie H_m nécessaire à chauffer une masse d'eau m_W à une température T au-delà de son point d'ébullition T_{bp} (*boiling point*) Eq.H.1 (cf. Fig.2.2) :

$$H_m = m_W \int_{T_{bp}}^T C_{P,w} dT_w \quad (\text{H.1})$$

Cette enthalpie H_m va à la vaporisation d'une partie de l'eau liquide en état métastable, tout le reste de l'eau étant supposé voir sa température revenir intantanément au point d'ébullition T_{bp} . La masse de vapeur ainsi créée est calculée Eq.H.2 :

$$m_W = \frac{H_m}{L_W} \quad (\text{H.2})$$

Cette masse de vapeur créée est supposée au départ être à la température du point d'ébullition T_{bp} du liquide, soit $100^\circ C$ à pression atmosphérique, l'effet de la surpression causée par l'interface de la gouttelette d'huile avec l'air étant négligeable (cf. Eq.1.35). Cette première expansion volumique est déjà considérable, en effet le volume massique de la vapeur est supérieur d'un facteur $\simeq 1000$ à celui de l'eau liquide. Bien sûr, la vapeur créée par la micro explosion dans une flamme va être chauffée à une température $T_+ \leq T_G$, d'où un surcroît d'expansion volumique.

Le volume final de la vapeur est noté $V_W(T_+)$; en effet il est fonction de l'hypothèse faite sur la température atteinte par la vapeur T_+ . Le travail d'expansion volumique W est donc, à pression environnante P :

$$W = P \times \left(V_W(T_+) - \frac{m_W}{1000} \right) \quad (\text{H.3})$$

Au cours d'une micro explosion, ce travail d'expansion W est supposé se décomposer en une

somme de 3 termes :

- W_{lost} : le travail d'expansion "perdu" dans la phase gazeuse environnante
- W_{cin} : la propulsion des "gouttelettes filles" (apport d'énergie cinétique)
- W_{liq} : la dislocation de la gouttelette d'émulsion (bilan positif de tension superficielle + frottement visqueux)

La répartition entre ces trois termes est variable en fonction de nombreux paramètres, tant internes qu'externes à la gouttelette (température, vitesse relative, diamètre en phase dispersée etc.). Le terme W_{liq} lui-même n'a qu'une fraction, notée αW_{liq} , qui va au bilan positif de tension superficiel entre la gouttelette d'émulsion au départ et les nombreuses "gouttelettes filles" à la fin du processus de micro explosion.

Le bilan positif de tension superficielle sert à déterminer le diamètre des "gouttelettes filles" d'indice i (Eq.H.4), en partant de l'énergie de surface (tension superficielle γ) initiale E_0 de la gouttelette d'émulsion. Il est à noter que le diamètre moyen des gouttelettes (SMD) dans un spray d'émulsion en combustion est diminué de moitié [21, 36] par rapport à une flamme de combustible monophasique, et que cette première indication peut renseigner l'Eq.H.4 pour déterminer la valeur de αW_{liq} .

$$\frac{E_0 + \alpha W_{liq}}{\gamma} = \sum_i 4\pi \left(\frac{D_i}{2} \right)^2 \quad (\text{H.4})$$

L'énergie cinétique des "gouttelettes filles" est le deuxième terme exprimable de W (Eq.H.5). Il est possible que la répartition des vitesses initiales $V_{0,i}$ obéisse à des lois statistiques, encore une fois dépendantes de nombreux paramètres, tant internes qu'externes à la gouttelette d'émulsion.

$$W_{cin} = \sum_i \frac{1}{2} \rho_{CH} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_i}{2} \right)^3 \times V_{0,i}^2 \quad (\text{H.5})$$

Des travaux d'investigation expérimentale sur ces différents termes du travail d'expansion W représenteraient une aide pour la modélisation déterministe du phénomène de micro explosion.

Annexe I

Le viscosimètre SV-10

Le viscosimètre SV-10 utilisé dans cette étude (Fig. I.1) comporte deux plaques fines plongées dans le liquide et au mouvement oscillatoire commandé par une force électromagnétique oscillant. La commande électromagnétique contrôle l'oscillation des plaques pour maintenir une amplitude constante, à la même fréquence mais en phase inverse. Le capteur de déplacement mesure le décalage du mouvement des plaques par rapport à la consigne, ce décalage étant fonction de la viscosité du liquide.

L'incertitude résultante sur la mesure de viscosité est inférieure à 5%.

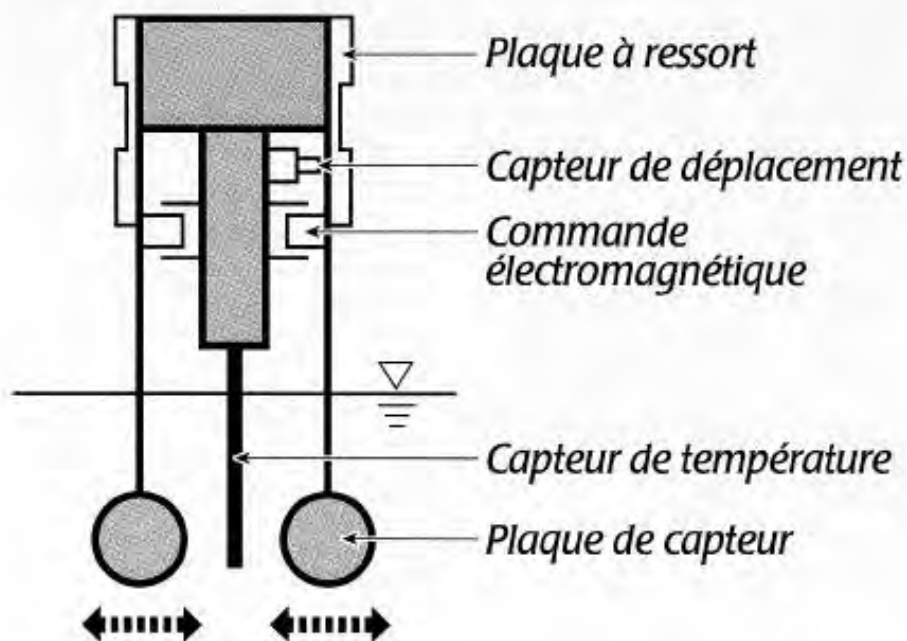


FIG. I.1 – Le principe du viscosimètre SV-10 utilisé Tab.4.4

